

ОБЗОРЫ

УДК 681.3

Ю.Г. КРИГЕР

**СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ
КАК ОСНОВА ФИЗИЧЕСКОГО ПРИНЦИПА ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
УСТРОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

В статье предлагается и анализируется возможность использования явления структурной неустойчивости в одномерных проводящих молекулярных системах в качестве физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники. Рассматриваются теоретические основы данного явления, с точки зрения молекулярной электроники анализируются условия и параметры, определяющие его характеристики. Приводятся данные об одномерных молекулярных структурах, представляющих интерес для построения электронных устройств. Рассматриваются особенности структурной неустойчивости и анализируются возможности статического и динамического управления проводимостью одномерных систем. Приводятся примеры молекулярных структур гипотетических электронных устройств. Обсуждаются возможности и перспективы данного подхода в развитии молекулярной электроники.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Электронно-структурная неустойчивость одномерной проводящей молекулярной системы атомов и молекул
 - 1.1. Теоретические основы структурной неустойчивости
 - 1.2. Условия и параметры, влияющие на структурную неустойчивость
 2. Особенности электронной неустойчивости в системах с различной структурной организацией
 - 2.1. Структура основных типов одномерных молекулярных систем
 - 2.1.1. Полисопряженные системы
 - 2.1.2. Комплексы с переносом заряда
 - 2.1.3. Системы с переменной валентностью
 - 2.1.4. Фталоцианины и порфирины
 - 2.1.5. Трихалькогениды переходных металлов
 - 2.2. Основные факторы, определяющие параметры структурной неустойчивости, и способы их варьирования
 - 2.2.1. Проводимость полиацетилена с различной протяженностью сопряжения
 - 2.2.2. Обменное взаимодействие между соседними молекулярными группами одномерной системы
 - 2.2.3. Обменное взаимодействие между соседними одномерными системами
 - 2.2.4. Способы заряда единичного элемента одномерной системы
 - 2.2.5. Разупорядочение в одномерных системах
 3. Молекулярная структура гипотетических электронных устройств
- Заключение
Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования молекулярных материалов и отдельных молекул как активных элементов электроники уже давно привлекает внимание исследователей различных областей науки. Однако только в последнее время, когда стали практически ощутимы границы потенциальных возможностей полупроводниковой технологии, интерес к молекулярной идеологии построения базовых элементов электроники перешел в русло активных и целенаправленных исследований, которые стали сегодня одним из важнейших и многообещающих научно-технических направлений электроники [1—7].

Физические ограничения в работоспособности отдельных элементов полупроводниковой электроники были теоретически проанализированы уже давно [8, 9]. Эти ограничения связаны не столько с возрастающими технологическими и финансовыми проблемами дальнейшей миниатюризации, сколько с фундаментальными проблемами, с невозможностью реализации физических принципов функционирования индивидуальных электронных устройств на малых размерах. Планарные размеры элементов интегральных схем на поверхности кристалла кремния становятся сравнимы с длиной волны видимого света, а размеры в перпендикулярном направлении составляют десятки и даже единицы атомных слоев. При размерах менее 0,1 мкм (1000 Å) классические транзисторы просто перестают действовать, начинает сказываться элементарная нехватка электронов и их туннелирование между отдельными проводниками. Эти ограничения наиболее выпукло обозначились в первую очередь при создании очень простых по структуре, но очень важных и распространенных микросхем оперативной памяти (DRAM) [10].

Дальнейшие перспективы развития связываются с созданием полупроводниковых приборов, использующих квантовые явления, в которых счет идет на единицы электронов. В последнее время широко ведутся теоретические и экспериментальные исследования искусственно создаваемых низкоразмерных структур, квантовых слоев, проволок и точек [11]. Большое внимание уделяется эффекту кулоновской электронной блокады [12, 13]. Ожидается, что специфические квантовые явления, наблюдающиеся в этих системах, могут лечь в основу создания принципиально нового типа электронных приборов [14].

Переход на квантовый уровень несомненно является новым важным этапом в развитии электроники, так как позволяет перейти на работу практически с единичными электронами и создать элементы памяти, в которых один электрон может соответствовать одному биту информации [15]. Однако создание искусственных квантовых структур представляет сложнейшую технологическую задачу. Наряду с проблемами малых размеров, на которых реализуются квантовые явления, значительно увеличиваются требования к составу и однородности легирования исходных материалов. При этом возрастают трудности безукоризненного воспроизведения размеров и состава квантовых структур. На решение этой важнейшей задачи нацелена вся технологическая и интеллектуальная мощь полупроводниковой науки и индустрии. Сформулирована и развивается новая область электроники — наноэлектроника, оперирующая с размерами в десятки ангстрем.

В последнее время стало очевидным, что реализация таких структур сопряжена с большими технологическими сложностями даже при создании единичных элементов, и непреодолимые трудности возникают при создании чипов с многомиллионными элементами [10]. Выходом из создавшегося положения, по мнению многих исследователей, является переход к новой технологии — молекулярной электронике. Именно практические, технологические трудности полупроводниковой технологии инициировали активные исследования по молекулярной электронике в последние годы. Так, уже в рамках полупроводниковой технологии делают-

ся попытки использования молекулярных систем, обладающих фиксированными размерами, для создания устройств кулоновской блокады [16, 17].

Принципиальная возможность использования отдельных молекул как активных элементов микроэлектроники была высказана Фейнманом еще в 1957 г. [18]. Позднее он показал, что квантовомеханические законы не являются препятствием в создании электронных устройств атомарного размера, пока плотность записи информации не превышает 1 бит/атом [19]. Однако только с появлением работ Картера и Авирара [1, 20, 21, 25, 26] стали говорить о молекулярной электронике как о новой междисциплинарной области, включающей физику, химию, микроэлектронику и компьютерную науку и ставящей своей целью перевод микроэлектроники на новую элементную базу — молекулярные электронные устройства.

Совершенно не случайно, что основное внимание было сосредоточено на молекулярных системах. Для этого имеется несколько причин. Во-первых, молекула представляет собой идеальную квантовую структуру, состоящую из отдельных атомов, движение электронов по которой задается квантовохимическими законами, и является естественным пределом миниатюризации. Во-вторых, большое разнообразие молекулярных структур и простота их модификаций, которые, как правило, сохраняют свою индивидуальность в различных агрегатных состояниях. Это обуславливает большое разнообразие возможных молекулярных систем и физических эффектов, которые могут в них реализоваться на атомарных и молекулярных размерах.

Другой не менее важной особенностью молекулярной технологии является то, что создание подобных квантовых структур в значительной мере облегчается тем, что в основе их создания лежит принцип самосборки [5]. Способность атомов и молекул при определенных условиях самопроизвольно соединяться в заранее заданные молекулярные образования является средством организации микроскопических квантовых структур; оперирование с молекулами предопределяет и путь их создания. Именно синтез молекулярной системы является первым актом самосборки соответствующих устройств. Этим достигается идентичность собранных ансамблей и соответственно идентичность размеров элементов, а тем самым, — надежность и эффективность протекания квантовых процессов, т.е. функционирования молекулярных устройств. Может оказаться, что реализация квантовых слов, проволок и точек также облегчится при использовании молекулярной технологии. Отмеченные факторы определяют главное отличие от полупроводниковой технологии и обуславливают преимущества и перспективы молекулярного подхода в построении электронных устройств.

С самого начала развития молекулярного подхода в микроэлектронике открытым оставался вопрос о физических принципах функционирования молекулярных электронных устройств, поэтому основные усилия были сосредоточены на их поиске. При этом основное внимание уделялось одиночным молекулам или молекулярным ансамблям.

Как уже отмечалось, сильным толчком к развитию молекулярной электроники и распространению ее идей послужили работы Картера [20, 21]. В основу построения молекулярных устройств он положил два физических явления: резонансное туннелирование и солитонный механизм изменения структуры и свойств молекулярного ансамбля. Используя и комбинируя эти явления, он разработал и предложил разнообразные гипотетические молекулярные устройства [20, 21]. Эти работы стимулировали распространение идей молекулярной электроники, продвинули их к границам практического использования и ускорили исследования в данной области.

На примере предложенных Картером устройств стали легче видны проблемы, стоящие перед молекулярной электроникой. В первую очередь это касается ввода и вывода информации с одиночной молекулы, управления состоянием молекулы и считывания ее состояний. Наиболее эффективным и простым способом оперирования и контроля свойств системы молекул оказался оптический метод. Появился ряд очень интересных работ, в которых детально анализируется этот подход и предлагаются простые и эффективные молекулярные системы [22, 23]. Вслед за этим стали активно развиваться оптические методы, позволяющие надежно регистрировать состояние практически одиночных молекул [24].

Несмотря на большое количество работ в этом направлении, практическая реализация молекулярных устройств далека до завершения. На наш взгляд, одной из причин является то, что особенно в начальный период становления молекулярной электроники сильный акцент был сделан на работе отдельных молекул, поиске и создании бистабильных молекул, имитирующих триггерные свойства [25, 26]. Конечно, такой подход весьма притягателен с точки зрения миниатюризации, но он оставляет мало шансов на то, что молекулярные электронные устройства могут быть созданы в ближайшее время. Прагматически настроенные исследователи предложили использовать макроскопические свойства молекулярных систем, обусловленные внутримолекулярными явлениями.

Молекулярные системы демонстрируют широчайший спектр структур и свойств (от простых молекул до супрамолекул), однако эти свойства являются в большинстве случаев пассивными и, если они и меняются, то, как правило, с изменением температуры. С точки же зрения молекулярной электроники наиважнейшим требованием, предъявляемым к активным молекулярным ансамблям, является их способность динамически или статически изменять свои свойства под внешним управляющим воздействием. Естественно, поскольку свойства молекул определяются электронной и атомарной структурами, любое изменение свойств молекулы должно сопровождаться динамическим или статическим изменением ее структуры.

Развитие нового подхода в микроэлектронике требует решения ряда проблем в трех основных направлениях: синтез новых молекул, способных хранить, передавать и преобразовывать информацию; разработка методов организации молекул в супрамолекулярный ансамбль или молекулярное электронное устройство; разработка физического принципа функционирования соответствующего устройства. Очевидно, что любая деятельность в этом направлении должна предваряться поиском физических явлений, лежащих в основе работы электронного устройства.

Сейчас, да, видимо, и в ближайшее время трудно говорить о создании молекулярных электронных устройств, работающих на основе функционирования одиночных молекул, но можно реально говорить об использовании молекулярных систем, в которых внутримолекулярные эффекты имеют макроскопическое проявление. Такие материалы можно назвать "интеллигентными материалами". Этап создания "интеллигентных материалов", т.е. этап функциональной молекулярной электроники, естественный и необходимый период в развитии электроники, является определенной стадией в переходе от полупроводниковой технологии к молекулярной. Но возможно, что этот период будет более продолжительным, чем сейчас нам кажется.

Представляется более реалистичным, особенно на первых этапах развития молекулярной электроники, использовать макроскопические свойства молекулярных систем, которые обуславливались бы структурными реорганизациями, происходящими на уровне отдельных молекулярных ансамблей. Физический принцип функционирования подобных электронных устройств должен снять размерностные ограничения, по крайней мере, до размеров больших молекулярных образова-

ний. С точки зрения электроники и потенциальной возможности компановки молекулярных устройств с их полупроводниковыми собратьями предпочтительно иметь дело с молекулярными системами, изменяющими свою электронную проводимость, в первую очередь, под воздействием электрического поля. Однако хорошо известно, что практически все молекулярные соединения — диэлектрики. К этому имеется ряд веских причин, одной из которых является то, что электронная система проводящего молекулярного ансамбля структурно неустойчива и склонна к такому изменению, что соответствующая зона проводимости разбивается на две подзоны: полностью заполненную и пустую, с переходом системы в диэлектрическое состояние [27]. Это явление наиболее ярко проявляется в низкоразмерных системах и сопровождается резким изменением проводимости более чем на 10—12 порядков [28]. Вместе с тем условия возникновения структурной неустойчивости определяются рядом факторов, динамическое или статическое варьирование которыми может позволить управлять проводимостью молекулярной системы. В связи с такой возможностью и появилось предложение использовать явление электронно-структурной неустойчивости как физический принцип функционирования молекулярных электронных устройств [7, 29].

Представляется интересным и важным рассмотреть, с точки зрения молекулярной электроники, физическую природу этого явления и оценить потенциальные возможности его использования, проанализировать факторы, определяющие условия его проявления и различные методы стимулирования или подавления. Поэтому в данной работе рассматриваются: физические основы этого явления (ч. 1); способы динамического и статического управления соответствующими структурными преобразованиями, которые иллюстрируются экспериментальными данными, имеющимися в литературе (ч. 2); представляются структура и принцип функционирования некоторых гипотетических молекулярных устройств, которые могут быть созданы на основе этого явления (ч. 3) молекулярной электроники. В заключение обсуждаются возможности и перспективы данного подхода в развитии молекулярной электроники и перспективы ее развития.

1. ЭЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОДНОМЕРНОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Исследование соединений с низкой размерностью всегда привлекало исследователей как с точки зрения упрощения теоретического анализа и интерпретации экспериментальных результатов, так и новых физических явлений [30, 31].

Большим импульсом к исследованию одномерных молекулярных систем явилась работа Литтла [32]. Он предположил, что в длинной одномерной проводящей макромолекуле возможно куперовское спаривание электронов проводимости за счет поляризации последних боковыми отростками макромолекулы. Однако при реализации этой идеи скоро обнаружилось, что все известные одномерные молекулярные системы являются диэлектриками. Выяснилось, что этому имеются серьезные причины. Еще в 1955 г. Пайерлс [27] в своей книге по квантовой механике обратил внимание на возможность структурной неустойчивости одномерной проводящей системы. Он теоретически предсказал, что одномерная система неустойчива относительно такой перестройки решетки с изменением периода, которая расщепляет частично заполненную зону проводимости на полностью заполненную и пустую подзоны. Это означает, что при понижении температуры в одномерном металле должны появляться искажения решетки с волновым числом, равным удвоенному фермиевскому импульсу. Другими словами, такие искажения приведут к переходу металл—диэлектрик. Таким образом, пайерлсовский переход является препятствием в реализации идеи Литтла [32].

К настоящему времени накоплен весьма обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный особенностям данного явления и поиску возможности обойти этот переход (препятствующий возникновению высокотемпературной проводимости).

В данном разделе мы рассмотрим наиболее устоявшиеся положения в теории пайерлсовского перехода и проанализируем те экспериментальные и теоретические результаты, которые представляют интерес с точки зрения молекулярной электроники, т.е. позволяют управлять параметрами этого перехода.

1.1. Теоретические основы структурной неустойчивости

Рассмотрим это явление на примере линейной цепочки атомов (рис. 1) с одним внешним электроном. Изложим теорию этого перехода в проводящей системе в статическом приближении молекулярного поля [33, 34]. Мы также ограничимся учетом перекрытия волновых функций электронов только соседних атомов. Колебания же атомов мы, естественно, не будем учитывать. С учетом этих приближений гамильтониан системы электронов имеет вид

$$H = \sum_{n,\sigma} [\varepsilon_n a_{n,\sigma}^+ a_{n,\sigma} + b_{n,n+1} (a_{n,\sigma}^+ a_{n+1,\sigma} + a_{n+1,\sigma}^+ a_{n,\sigma})], \quad (1)$$

где ε_n — энергия электрона на узле n ; $a_{n,\sigma}$ и $a_{n,\sigma}^+$ — операторы рождения и уничтожения электронов; σ — проекция спина электрона. Второй член описывает переходы электрона на соседние атомы; $b_{n,n+1}$ — резонансные интегралы для узлов n и $n+1$. Если все узлы эквивалентны и все межатомные расстояния равны, то $b_{n,n+1} = b$, величины ε_n приравниваем нулю, выбрав соответствующую шкалу отсчета энергий. Переходя к представлению вторичного квантования

$$a_n = \sum_k a_k \exp(ikna); \quad a_n^+ = \sum_q a_q^+ \exp(-iqna),$$

где a — период решетки; k — волновой вектор электрона; q — вектор обратной

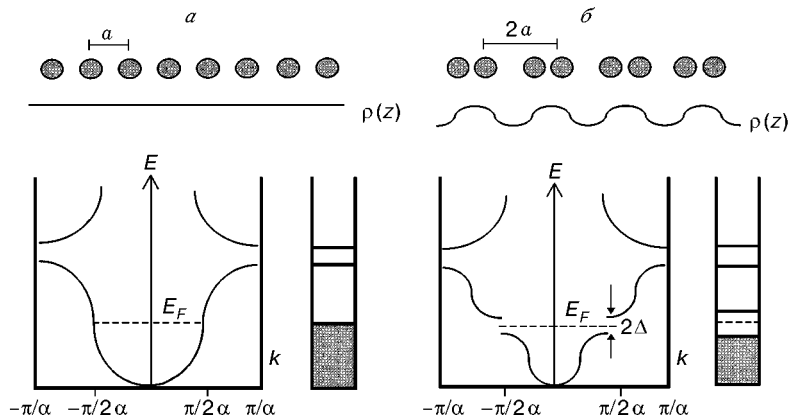


Рис. 1. Зонная структура одномерной системы:
 a — металлическое состояние; b — диэлектрическое состояние

решетки, и с учетом

$$\sum_n \exp(i(k-q)na) = \delta_{kq}$$

для гамильтониана (1) получим

$$H = b_0 \sum_k a_k^+ a_k (\exp(ika) + \exp(-ika)) = \sum_k a_k^+ a_k (2b_0 \cos(ka)) = \sum_k E_0(k) a_k^+ a_k .$$

Энергетический спектр электронов в неискаженной решетке (в пределах первой зоны Бриллюэна) показан на рис. 1, а:

$$E(k) = 2b_0 \cos ka; \quad k = 2\pi n/Na; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm N/2, \quad (2)$$

где N — число атомов в решетке.

Удвоение периода связано с парным смещением атомов и описывается величиной смещения (u_n)

$$u_n = (-1)^n u; \quad u_{n+1} = (-1)^{n+1} u = -u_n.$$

Для резонансных интегралов в решетке с малым искажением полагаем

$$\Delta = [b_1 - b_2] \ll b, \quad 2b = b_1 + b_2,$$

где $b_{n,n+1} = b_1, b_{n,n-1} = b_2$.

В этом случае спектр электронов имеет вид

$$E_{1,2}(k) = \pm \sqrt{(4b^2 \cos^2 ka + \Delta^2)}; \quad k = 2\pi n/Na; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm N/4 \quad (3)$$

и представлен на рис. 1, б. Как видно из уравнения (3), искажения решетки приводят к возникновению щели (Δ) в электронном спектре на уровне Ферми. Знак (+) в (3) соответствует верхней подзоне, знак (–) — нижней подзоне. При этом плотность состояний на краях подзон равна бесконечности при $N \rightarrow \infty$. Эта особенность в плотности состояний вблизи краев зон и обуславливает структурную неустойчивость исходной решетки, приводящую к понижению трансляционной симметрии последней.

Возникновение щели заключается в разделении любых двух значений энергии, которые лежат по вертикали и близки друг другу при $k = \pm \pi/2a$. Если состояния сверху и снизу от щели заполнены, то полная энергия электронов не изменится при искажении решетки. Если же состояния заполнены только наполовину и разрыв совпадает с уровнем Ферми или очень близок к нему, то при возникновении щели незанятые состояния поднимаются вверх, а занятые — опускаются вниз. В результате этого происходит общее уменьшение энергии электронов. Таким образом, одномерная проводящая цепочка с частично заполненной зоной не будет устойчива. Выигрыш в энергии и, следовательно, величина искажения будут наибольшими, когда число электронов проводимости кратно числу атомов. В принципе, для любого числа электронов, приходящихся на один атом (в том числе иррационального, в последнем случае возможно возникновение эффектов несоответствия и т.д.), возможно возникновение разрывов с образованием зон, часть из которых будет заполнена, а остальные пустые. Однако максимальный выигрыш в энергии и, следовательно, величина искажения будут наибольшими, когда на один атом приходится один электрон. С учетом спина электрона все состояния электронов в первой зоне будут заполнены точно наполовину, при этом верхний край заполненных состояний (при $T=0$) будет совпадать с уровнем Ферми при $k = \pm \pi/2a$. В этих условиях выигрыш в энергии электронов при возникновении щели при $k = \pm \pi/2a$ приведет к смещению атомов с образованием пар атомов и увеличением электронной плотности между атомами, образующими пару, а также к ло-

кализации электронов на паре. Таким образом, металлическая одномерная система стремится перейти в состояние молекулярного кристалла.

Мы убедились, что энергия системы электронов может уменьшаться при смещении атомов с образованием атомных кластеров или молекул, но, с другой стороны, искажения решетки приводят к увеличению полной энергии решетки, связанной со смещением атомов и увеличением упругой энергии. Посмотрим, при какой величине смещения минимизируется свободная энергия решетки и электронов при температуре $T = 0$.

Свободная энергия решетки и электронов равна

$$F(u, T) = -T \sum_{i=1,2;k} \ln(1 + \exp(-E_i(k) / T)) + \frac{1}{2} \chi u^2, \quad (4)$$

где χ — коэффициент сжимаемости (упругости) решетки, отвечающей смещению атомов (u); T — температура системы. При $T = 0$ из (4) получаем

$$F(u, 0) = - \sum_k \left\{ (4b_0^2 \cos ka + \Delta^2) \right\}^{1/2} + \frac{1}{2} \chi u^2. \quad (5)$$

Определим относительное изменение резонансных интегралов ($\Delta = [b_1 - b_2]$) через константу электрон-решеточного взаимодействия (g) и величину относительного смещения атомов (u):

$$\Delta^2 = 2\pi b g^2 \chi u^2.$$

Тогда, заменяя в (5) u на Δ и переходя от суммирования к интегрированию, получим

$$F(\Delta, 0) = - \frac{\Delta^2}{4\pi b} \left(\ln \frac{8b}{\Delta} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\Delta^2}{4\pi b g^2},$$

$$F(\Delta, 0) = - \frac{\Delta^2}{4\pi b} \left[\ln \frac{8b}{\Delta} + \frac{1}{2} + \frac{1}{g^2} \right]. \quad (6)$$

Из (6) видно, что максимальное смещение, минимизирующее свободную энергию решетки и электронов при $T = 0$, отвечает величине щели (Δ)

$$\Delta = 8b \exp(-1/g^2). \quad (7)$$

В то же время температура перехода (T_p) отвечает условию

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial F(u, T)}{\partial u} = 0.$$

Соответствующее решение уравнения (4) дает для T_p :

$$T_p = \frac{8\gamma b}{\pi} \exp(-1/g^2), \quad (8)$$

где $\ln(g) = 0,5772$ — постоянная Эйлера.

Таким образом, величина щели, возникающей при удвоении периода в проводящей системе с наполовину замененной зоной (т.е. с одним электроном на атоме), связана простым соотношением с T_p :

$$\Delta = 1,76 T_p. \quad (9)$$

Аналогичные расчеты, проведенные для случая с произвольным заполнением зоны проводимости, также приводят к статическим искажениям решетки с волновым числом $k = \pm \pi/2a$.

Выше мы рассмотрели эффект электронно-структурной неустойчивости для идеализированной одномерной системы. В приближении молекулярного поля,

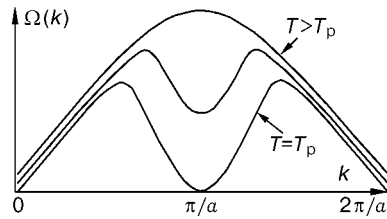


Рис. 2. Фононный спектр одномерной цепочки атомов

в рамках которого проходило рассмотрение, не учитывалась динамика решетки. Хотя очевидно, что при пайерлсовском переходе происходит существенная перестройка фононного спектра в области $2K_F$. Очевидно, что смещение атомов в одномерной цепочке при диэлектрическом переходе можно рассматривать как конденсацию фононов. Это означает, что при приближении к температуре перехода частота фононов с волновым числом $2K_F$ стремится к нулю, как это было показано в [33] и изображено на рис. 2. Из рисунка видно, что при пайерлсовском переходе перестраивается не только электронная, но и фононная система. Очевидно, что учет динамики и флуктуаций в решетке особенно важен для одномерных систем, в которых положение и величина смещения определяются малыми количествами соседних атомов, в данном случае только двумя. Согласно стандартным выражениям для средних квадратичных флуктуаций в системах различной размерности, имеем

$$\langle U^2 \rangle_3 \sim K_{\min}, \quad \langle U^2 \rangle_2 \sim \ln |K_{\min}|, \quad \langle U^2 \rangle_1 \sim 1/K_{\min}. \quad (11)$$

В данном выражении $K_{\min} \sim L^{-1}$ определяется размерами системы L .

Таким образом, флуктуационные смещения в одномерном, а также и двумерном случаях обращаются в бесконечность при неограниченном увеличении размеров системы, что соответствует длинноволновому пределу ($K \rightarrow 0$). В одномерном случае нарастание флуктуации происходит значительно быстрее, чем в двумерном. Другой особенностью бесконечных одномерных систем является то, что в них невозможны термодинамическое равновесие двух и более фаз и соответственно существование фазового перехода.

В реальных квазиодномерных системах слабое взаимодействие между смещениями атомов различных цепочек уменьшает роль флуктуаций и становится возможным нестрогий фазовый переход, точнее говоря, резкое изменение свойств одномерной системы в узкой области температур (квазипереход, точной температуры перехода нет). При этом наиболее существенные изменения в электронной системе происходят не при температуре T_p , а при температуре $T_p = T_p/4$. В области T_p происходит сильный провал в плотности состояний на поверхности Ферми, который при дальнейшем понижении температуры $T \rightarrow 0$ соответствует появлению щели $\Delta = 1,76T_p$. Внутри щели плотность состояний становится очень малой, но отличной от нуля. Ниже T_p вещество становится диэлектриком. Очевидно, что проводить исследование данного эффекта без учета динамики решетки невозможно. Это важно при анализе температурных зависимостей физических свойств одномерных систем и требует более углубленного изложения данного эффекта, особенно с учетом структуры конкретных молекулярных систем. Однако рассмотрение условий и параметров, влияющих на структурную неустойчивость, можно проводить, оставаясь в рамках статического приближения.

1.2. Условия и параметры, влияющие на структурную неустойчивость

Основные факторы, определяющие это явление, связаны с формой поверхности Ферми, величиной запрещенной зоны и соответствующей температурой перехода. Рассмотрим их подробнее.

Электрофизические свойства проводящих систем очень чувствительны к форме поверхности Ферми. Особенно это проявляется в низкоразмерных системах. Поведение таких систем легко понять исходя из особенностей поверхности Ферми.

Так, для одномерного случая поверхность Ферми представляет собой две параллельные плоскости с волновыми числами $\pm K_F$ (рис. 3). Эти плоскости могут быть совмещены друг с другом при переносе одной из плоскостей на вектор, равный $2K_F$, что свидетельствует о вырожденном энергетическом состоянии. Для поверхности Ферми, участки которой могут быть совмещены при параллельном переносе на вектор Q , электронный спектр удовлетворяет следующему условию симметрии:

$$E(\mathbf{k}) - E_F = -E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) + E_F; \quad E(\mathbf{k}) \rightarrow E_F.$$

Проводящая система с вырожденным электронным спектром, что частично связано с трансляционной симметрией, стремится так изменить свою структуру, чтобы снялось вырождение. В случае одномерной системы происходит такое смещение атомов в решетке, что образуется сверхструктура с волновым вектором, равным Q . При этом на плоских участках образуется диэлектрическая щель.

Для одномерной системы $q = 2K_F$ и при температурах ниже T_p появляется искажение решетки с волновым числом $2K_F$, приводящее к возникновению диэлектрической щели в электронном спектре и, соответственно, к переходу металл—диэлектрик. В реальных квазиодномерных системах параллельные поверхности Ферми искажаются (см. рис. 3) вследствие взаимодействия соседних одномерных систем. Однако для этих систем также характерно наличие параллельных участков.

К взаимодействию атомов различных цепочек приводят, в первую очередь, кулоновские силы и перекрытие электронных волновых функций разных цепочек, т.е. переходы электронов между цепочками. Механизм, ведущий к диэлектрическому переходу, при уменьшении температуры ослабляется, если увеличивать корреляцию смещений атомов соседних цепочек и перекрывание электронных волновых функций последних. Это фактически приводит к изменению размерности системы, т.е. к увеличению степени двумерности или трехмерности.

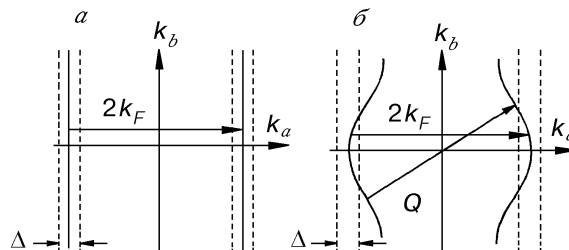
Проведенные выше выражения для температуры перехода и диэлектрической щели были получены для частного случая, когда на атом или на элементарную решетку приходится единичный заряд. Соответствующие формулы для Δ и T_p для случая произвольного числа электронов на атом (p) ($0 < p < 2$) могут быть получены заменой в (7) и (8) b на $b\sin(\pi p/2)$ и g^2 на $g^2/2$ [33]. Тогда для Δ и T_p соответственно имеем

$$\Delta = 8b\sin(\pi p/2)\exp(-2/g^2),$$

$$T_p = \frac{8\gamma b}{\pi} \sin\left(\frac{\pi p}{2}\right)\exp(-2/g^2). \quad (10)$$

Из (10) видно, что отклонение количества электронов на единицу в большую или меньшую сторону приводит к уменьшению температуры перехода и вели-

Рис. 3. Поверхность Ферми одномерной проводящей молекулярной системы (а) и квазиодномерной системы с анизотропией одномерного типа (б)



чины Δ . Кроме того, если p не близко к рациональной дроби n/m , причем с малыми m , период смещений несоизмерим с исходным периодом решетки. Из (10) видно, что наиболее выгодным является удвоение периода, что может реализовываться лишь при $p = 1$. Как видно из (10), изменение заряда p , приходящего на исходную элементарную ячейку, существенным образом влияет на величину диэлектрической щели. Таким же образом на Δ влияет и величина b , связанная с величинами обменных (резонансных) интегралов между соседними атомами.

Другим, не менее важным фактором, влияющим на температуру перехода, является неупорядоченность кристаллической решетки. Действительно, неупорядоченность размывает ту особенность в плотности состояний одномерной электронной зоны, которая и приводит к неустойчивости решетки относительно смещений атомов с образованием щели в электронном спектре [34]. Таким образом, неупорядоченность может подавить электронно-структурную неустойчивость, тем самым препятствовать переходу системы в диэлектрическое состояние. С другой стороны, сильная неупорядоченность, обусловленная различными дефектами, может сама по себе привести к диэлектрическому переходу.

Следуя [35], рассмотрим влияние малой неупорядоченности на величину диэлектрической щели. Предположим, что энергии электронов ε_n на атомах n распределены хаотически и подчиняются уравнению Лорентца

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2}.$$

В идеальной решетке $\varepsilon_1 = 0$.

В случае малой неупорядоченности ($\varepsilon_1 \ll \Delta$) можно получить для температуры перехода T_{pd} в неупорядоченной системе:

$$T_{pd} = T_p \left(1 - \frac{\pi^2 \varepsilon_1}{4\gamma \Delta} \right), \quad \Delta_d = \Delta \left\{ 1 - \frac{\varepsilon_1}{\Delta} \ln \frac{2e\Delta_0}{\varepsilon_1} \right\}.$$

Видно, что с увеличением ε_1 температура перехода T_{pd} и структурная неустойчивость исчезают при $\varepsilon_1 = \Delta/2$. Отметим, что пайерлсовский переход в неупорядоченной системе не приводит к появлению щели в электронном спектре, хотя есть провал (псевдощель). Неупорядоченность решетки может быть не только однородной, но и представлять собой дефекты или примесные атомы. В этом случае также происходит понижение температуры (10). Здесь уместно ввести для описания неупорядоченности величину длины локализации (l), являющейся критерием появления перехода:

$$l > l_1 \approx 2b/T_p.$$

Этот критерий пригоден для любого типа неупорядоченности.

Как видно из (6), на величину температуры перехода и величину смещения может оказать влияние учет реального выражения для упругой энергии. В приведенных выше оценочных вычислениях мы взяли простейшие выражения. В действительности в реальных системах, в которых, в частности, может проявляться, а в некоторых случаях и доминировать ковалентный характер взаимодействия между атомами, выражение для упругой энергии может приобретать более сложный вид [36].

Итак, мы выделили следующие основные факторы, через которые можно влиять на электронно-структурную неустойчивость и соответственно на проводимость и другие физические характеристики одномерных молекулярных систем:

— разница в величинах обменных интегралов соседних атомов в исходной решетке;

— величина заряда, приходящегося на атом или элементарную ячейку;

— величина обменного взаимодействия между соседними одномерными системами;

— величина и характер неупорядоченности одномерной системы.

Важной характеристикой проводящих систем с точки зрения микроэлектроники является также подвижность электронов. Существующие экспериментальные данные о подвижности носителей тока в одномерных системах дают широкий разброс значений от 10^{-3} В·см/с для полиацетилена до $2 \cdot 10^{+5}$ В·см/с в диацетилене [37]. Сегодня отсутствует единая точка зрения на механизмы подвижности в подобных системах, однако большое предпочтение отдается так называемой солитонной модели [38]. В данной работе мы не будем касаться этих вопросов, а также явлений, связанных с влиянием спиновых состояний, так называемой спин-пайерлсовской нестабильностью [39].

Ниже на примере конкретных молекулярных систем мы увидим, как эти факторы влияют на структурную реорганизацию и изменение физических свойств в конкретных системах. Но вначале мы рассмотрим структурные особенности основных типов одномерных молекулярных систем.

2. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ

В предыдущей части мы рассмотрели условия и параметры, влияющие на структурную устойчивость одномерной системы. Нашей следующей задачей является проанализировать, опираясь на литературные данные, конкретные пути и методы динамического и статического управления соответствующими параметрами. В этом разделе будут рассмотрены экспериментальные данные о структурной неустойчивости, которые должны проиллюстрировать основные особенности поведения одномерных проводящих молекулярных систем с различной структурной организацией и пролить свет на практически возможные пути управления их проводимостью внешними воздействиями (электрическое и магнитное поля, излучение различной длины волны, давление, химические соединения). Перед этим ознакомимся со структурой основных типов одномерных молекулярных систем.

Можно выделить два способа их структурной организации. Это либо нити линейных сопряженных полимеров, слабо связанные друг с другом, и относительное положение которых, как правило, плохо организовано, либо кристаллические структуры, в которых отдельные молекулы могут быть выделены в одномерные столбцы, взаимодействие между которыми намного больше, чем взаимодействие между молекулами, принадлежащими различным столбцам. В последнее время синтезированы молекулярные системы, объединяющие эти способы.

2.1. Структура основных типов одномерных молекулярных систем

Электрофизические свойства молекулярных соединений определяются электронным строением их молекул, наличием сопряжения и свойствами π -электронов. По этой причине особый интерес представляют молекулярные системы, обладающие делокализованными электронами вследствие наличия в них сопряженных связей, и комплексы с переносом заряда, где вследствие определенной кристаллической структуры возникают благоприятные условия для делокализации электронов [40].

2.1.1. Полисопряженные системы. К этой группе относятся в первую очередь поливинилены, т.е. полимеры с ациклической системой сопряжения, в которых одномерный характер структуры диктуется механизмом сопряжения в линейных макромолекулах. Классическим представителем таких полимеров является поли-

ацетилен, поскольку его электронная структура является прототипом многих других сопряженных полимеров. Рассмотрим ее более подробно [41, 42].

Структура полиацетилена представляет собой зигзагообразную цепь из атомов углерода, каждый из которых имеет по четыре валентных электрона (два $2s$ и два $2p$) и связан с тремя атомами (два соседних атома углерода и один атом водорода, принадлежащий данному атому углерода). Три из этих электронов принимают участие в формировании химической связи посредством sp^2 -гибридизации, при которой три гибридные орбитали участвуют в образовании трех σ -связей, лежащих в одной плоскости под углом 120° друг к другу. У каждого атома углерода остается по одному свободному p -электрону. При этом $2p$ -орбиталь четвертого электрона (обычно ее называют π -орбиталью) не принимает участия в гибридной и перпендикулярна плоскости σ -связей. Электронные облака соседних π -орбиталей частично перекрываются, образуя так называемую π -связь, обеспечивая сопряжение в одномерной молекулярной цепи. Такая связь в принципе делокализована и должна осциллировать между двумя соседними атомами углерода, образуя полуторные связи. При этом возможно существование двух структур полиацетилена: *транс*- и *цис*-формы (рис. 4). Поскольку каждая атомарная группа СН имеет один неспаренный электрон, такой полимер можно было бы рассматривать как одномерный металл с зоной проводимости, заполненной наполовину. В действительности, с учетом эффекта электронно-структурной неустойчивости, приводящей к удвоению периода, соседние атомарные группы СН сдвигаются попарно друг к другу и образуют одномерную молекулярную систему с чередующимися короткими и длинными связями, равными 1,385 и 1,455 Å соответственно [43]. Таким образом, элементарная ячейка полиацетилена содержит две группы СН, связанные попарно двойной связью, состоящей из одной σ -связи и одной π -связи, а сам полиацетилен является диэлектриком. Длина и кратность связи определяют величину интегралов перекрывания и резонансного интеграла, степень делокализации электронов, т.е. в конечном счете величину запрещенной зоны или диэлектрической щели (3), которая в случае *транс*-полиацетилена и *цис*-полиацетилена составляет 1,4 и 2,1 эВ соответственно (см. рис. 4). Иногда такие диэлектрики называют еще пайерлсовскими диэлектриками, для них характерно существование π -связи, обуславливающее высокую поляризуемость и обобществление электронов сопряженной системы и создающие предпосылки для высокой проводимости в металлическом состоянии. Структурный мотив полиацетилена легко просматривается

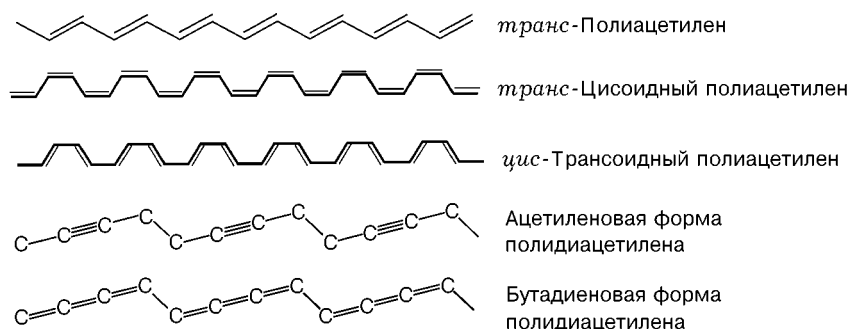


Рис. 4. Структура различных форм полиацетилена и полидиацетилена

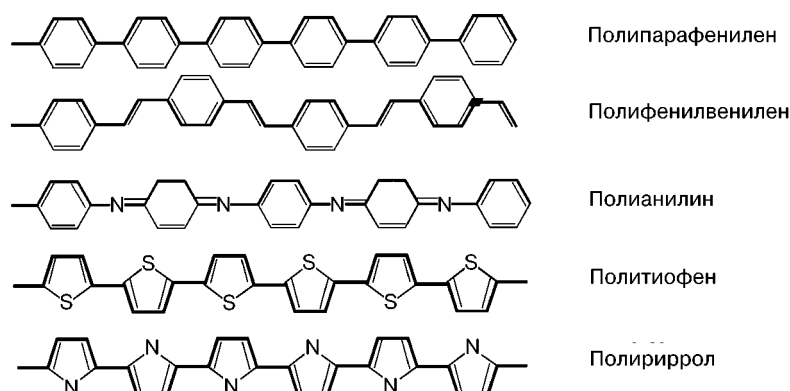


Рис. 5. Структура полисопряженных полимеров

и в других родственных полисопряженных полимерах (рис. 5), структура которых также характеризуется наличием чередующихся двойных и одинарных связей [44]. Большой интерес представляют сопряженные полимеры, в цепь которых входят гетероатомы, имеющие на валентных оболочках электроны, не участвующие в образовании химических связей. Наличие в цепи сопряжения, например, атома азота, неподеленные электроны которого могут включаться в общую систему π -электронов, создает благоприятные условия для их максимального обобществления и существенно модифицирует электрофизические свойства полимера [45]. Для всех этих полимеров характерно плоскостное строение, обуславливающее существование сопряженных связей. Только в плоских системах имеет место сопряжение с присущей ему единой взаимодействующей электронной системой и являющееся единым электронным облаком делокализованных и высокоподвижных π -электронов.

Еще одним интересным классом сопряженных полимеров, обладающих уникальными электрофизическими свойствами, являются полидиацетилен и его производные [46]. В отличие от полиацетилена, в котором на каждый атом углерода приходится атом водорода, в полидиацетилене только каждый третий атом углерода связан атомом водорода. В этом случае химические связи образуются вследствие sp -гибридизации, при которой две гибридные орбитали образуют две σ -связи под углом 180° друг к другу, а негибридизованные орбитали двух других электронов $2p_y$ и $2p_z$ лежат в плоскости, перпендикулярной прямой σ -связей, и участвуют в образовании тройной связи. Полидиацетилен может существовать в двух формах: ацетиленовой и бутадиеновой. Электронная структура полидиацетилена описана в работе [47].

2.1.2. Комплексы с переносом заряда. Наряду с полисопряженными полимерами существует широкий класс молекулярных соединений, образованных на основе ароматических и гетероциклических молекул (рис. 6), в которых может существовать высокая электропроводность, обусловленная π -связями между молекулами [48]. Такие молекулярные системы называются π -комплексами или комплексами с переносом заряда. Среди большого многообразия комплексов нас будут интересовать только такие системы, которые в своей структуре имеют выделенные одномерные столбцы или нити. Именно такие системы обладают интересными для нас выраженными электрофизическими свойствами.

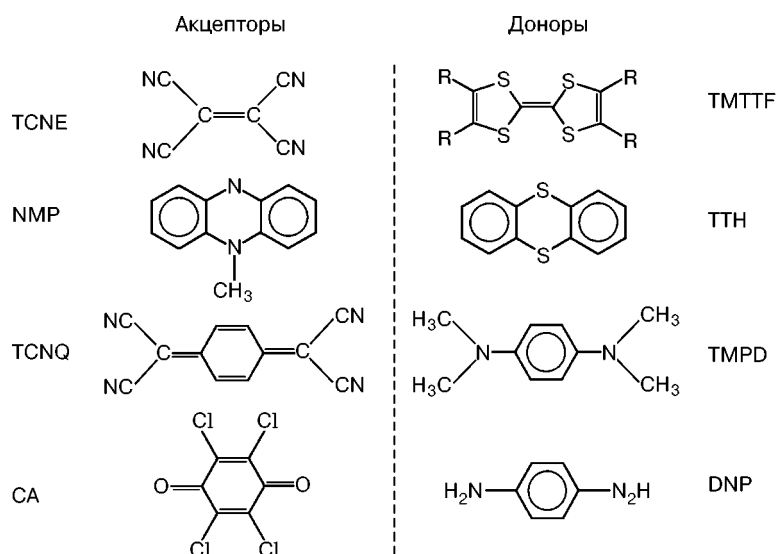


Рис. 6. Структура акцепторных (TCNE — тетрацианэтилен, NMP — N-метилфеназин, TCNQ — тетрацианхинодиметан, CA — *p*-хлоранил) и донорных (TMTTF — тетраметилтетрафульвален, TTH — теазин, TMPD — тетраметил-*p*-фенилендиамин, DNP — динитро-*p*-фенил) молекул

Молекулярные комплексы с переносом заряда являются донорно-акцепторными системами, для образования которых необходимо, чтобы одна молекула обладала донорными свойствами, т.е. была способна отдавать электрон, а другая — акцепторными свойствами, т.е. была способна принимать электрон. Рассмотрим наиболее характерные и хорошо изученные комплексы с одномерной структурой [49, 50].

Наиболее интенсивно исследованы комплексы на основе молекул тетрацианхинодиметана (TCNQ). Молекулы TCNQ представляют собой плоские молекулы с ненасыщенными связями, которые в кристалле организуются в параллельные стопки, образующие квазиодномерную систему. Внешние электроны молекул TCNQ, расположенные на π -орбиталях, вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости молекул. Вследствие этого перекрытие электронных волновых функций между молекулами в стопке значительно больше, нежели с молекулами из соседней стопки. Молекулы TCNQ обладают сильными акцепторными свойствами и могут образовывать комплексы с переносом заряда с большим количеством молекул [51], а также с ионами щелочных металлов [52]. В качестве примера приведем три типа структур комплексов, представляющих интерес: с симметричными молекулами—катионами (TMTTF—TCNQ (рис. 7)), со статически разупорядоченными асимметричными молекулами—катионами (NMP—TCNQ (рис. 8)) и с динамически разупорядоченными неорганическими катионами ((TMTSF)₂—X (рис. 9)).

Структура комплекса TTF—TCNQ (см. рис. 7) состоит из зигзагообразных стопок, которые по отдельности образуют донорные и акцепторные молекулы [53]. Для структур подобного типа характерно присутствие внешних электронов как в анионных, так и в катионных стопках, вдоль которых могут двигаться электроны. Однако в обычных условиях это соединение является типичным пайерлсов-

Рис. 7. Проекция структуры комплекса TCNQ—TTF на плоскость $a-c$ [53]

ским диэлектриком, в котором имеет место характерное удвоение периода и альтернирование расстояний между молекулами в стопке.

Структура комплекса NMP—TCNQ [54] напоминает структуру TTF—TCNQ, но асимметрия катиона NMP приводит к внутренней неупорядоченности (см. рис. 7). В молекуле NMP метильная группа CH_3 , связанная с азотом, на котором локализован положительный заряд, может быть ориентирована двумя различными способами. В структурах подобного типа мы имеем статическое разупорядочение, вызывающее случайную вариацию потенциала вдоль стопки молекул TCNQ. Как отмечалось выше, разупорядочение подавляет эффект электронно-структурной неустойчивости и поэтому при нормальных условиях этот комплекс обладает высокой электронной проводимостью [55].

Существует большой класс одномерных систем, в которых катионы динамически разупорядочены. К нему относится широкий класс молекулярных соединений, имеющих общую формулу $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ и его аналога $(\text{TMTTF})_2\text{X}$, где X может проходить большой класс неорганических катионов как высоко-симметричных ионов PF_6 , AsF_6 , ClO_4 , BF_4 и т.д., так и асимметричных ионов FSO_3 , CF_3SO_3 , NO_3 , SCN [56] и т.д. Примером комплекса с динамическим разупорядочением катионов может служить $(\text{TMTSF})_2\text{—PF}_6$ [57] (см. рис. 9). В этой структуре плоские молекулы TMTSF расположены с некоторым смещением, в поперечном направлении также образуют зигзагообразные стопки. В результате этих смещений появляются "полости", в которых расположены ионы типа PF_6 , образующие цепочки из акцепторных анионов PF_6 .

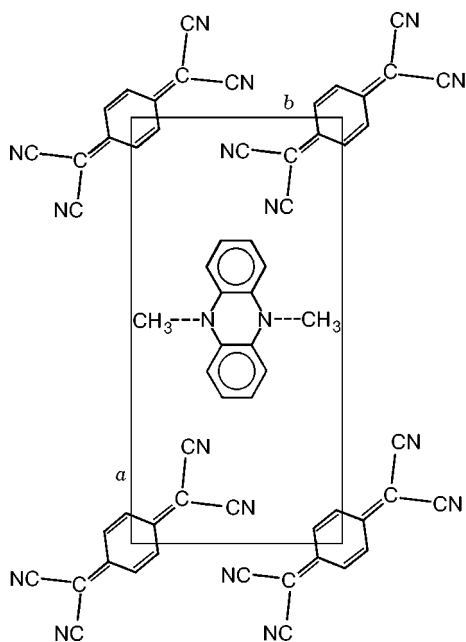
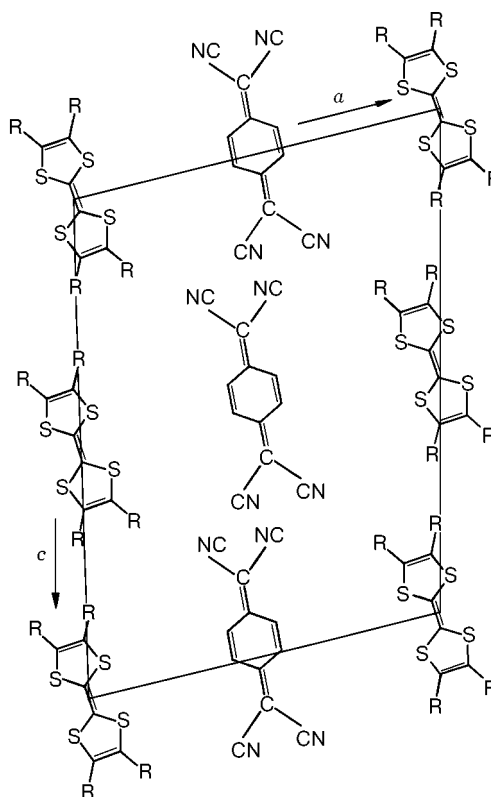


Рис. 8. Проекция структуры комплекса TCNQ—NMP на плоскость $a-b$ [54]



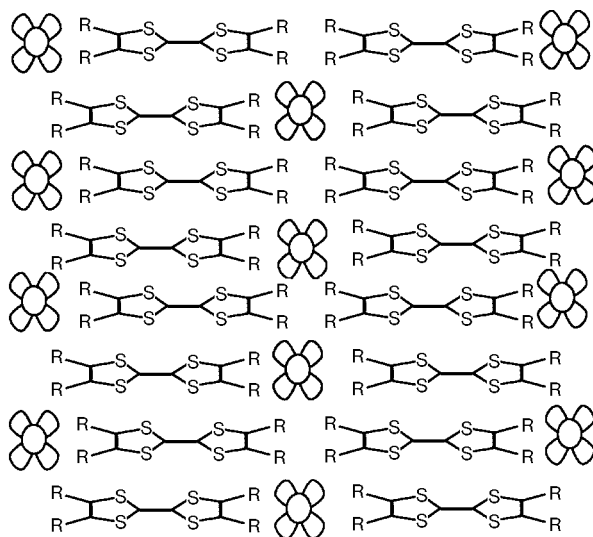


Рис. 9. Кристаллическая структура $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ [56]

2.1.3. Системы с переменной валентностью. Типичным представителем квазиодномерных комплексов со смешанной валентностью являются соли переходных металлов типа $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (КСП) [58]. В этих комплексах атом Pt и четыре группы CN образуют плоские структуры, которые в кристалле формируются в стопки (рис. 10). Расстояние между атомами Pt немного больше, чем в металлической платине ($a = 2,89 \text{ \AA}$), а между платиновыми цепочками — $9,87 \text{ \AA}$. Это приводит к очень слабому перекрытию электронных волновых функций соседних проводящих цепочек, что и обуславливает одномерные электронные свойства.

Ионы платины имеют формальный заряд, равный $2+$ и $4+$, при этом два из десяти электронов платины образуют связи с группами CN, а часть оставшейся электронной плотности переходит на атом брома. Пять d -орбиталей атома Pt в кристалле образуют зоны, при этом верхняя зона является частично заполненной (она заполнена на $5/6$). При температурах ниже 120° (ниже фазового перехода) КСП является пайерлсовским диэлектриком, в котором зарядовая плотность промодулирована вдоль цепочки атомов Pt с периодом, в $6,7$ раза превышающим период решетки выше температуры перехода, что точно соответствует величине $2K_F$. Сильное влияние на электронную проводимость КСП оказывает нестехиометрическое присутствие молекул воды в составе кристалла, что также связано с сильным разупорядочением, приводящим к пространственной локализации электронов [59].

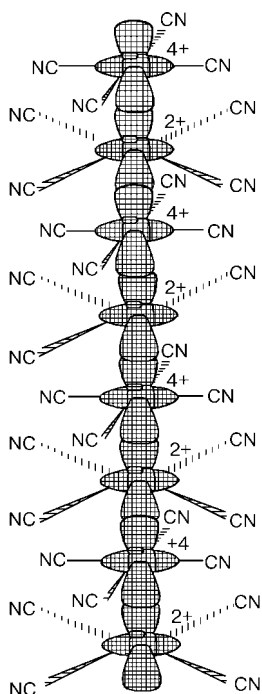


Рис. 10. Структура одномерных цепочек, образованных ионами $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$

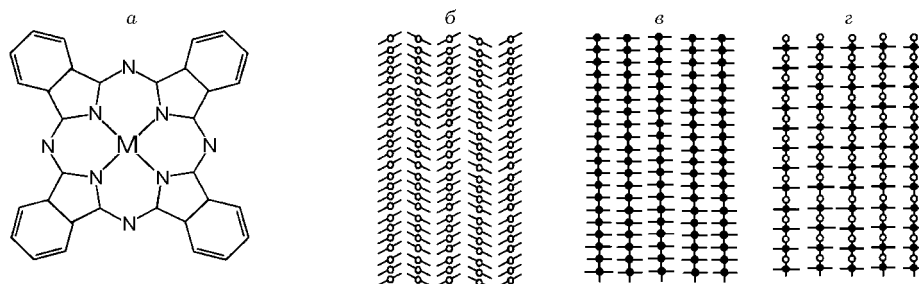


Рис. 11. Молекулярная структура металлфталоцианина (а), структура молекулярного кристалла, сформированного из свободных молекул (б), соединенных в одномерные столбцы по связи металл—металл (в), связанные через промежуточные молекулы или атомы (г)

2.1.4. *Фталоцианины и порфирины.* Интересным классом соединений с квазиодномерной структурой являются фталоцианины и порфирины. Благодаря своей плоской структуре эти молекулы легко образуют кристаллы, в которых молекулы собираются в стопки с образованием одномерных систем (рис. 11) [60]. В последнее время на основе фталоцианинов и порфиринов синтезирован ряд супрамолекулярных систем, в которых молекулы фталоцианинов являются частью одномерных [61] и двухмерных [62] полимерных систем.

2.1.5. *Трихалькогениды переходных металлов.* Среди чисто неорганических соединений также имеются интересные примеры соединений с квазиодномерной структурой [63, 64], классическим представителем которых является NbSe_3 (рис. 12). Структура этого соединения представляет собой набор параллельных цепочек из атомов Nb и трехгранных призматических трубок из атомов Se, образующих единую одномерную систему атомов, связанных ковалентной связью. В то же время взаимодействие между отдельными цепочками определяется ван-дер-ваальсовыми силами. Такие структуры представляют собой своего рода неорганический полимер.

2.2. Основные факторы, определяющие параметры структурной неустойчивости, и способы их варьирования

2.2.1. *Проводимость полиацетилена с различной протяженностью сопряжения.* Прежде всего, рассмотрим размерностный критерий проявления электронной неустойчивости. Как отмечалось выше, таким критерием для одномерной системы может служить длина локализации электрона (l). Эта величина в одномерном случае заменяет понятие длины свободного пробега электрона. Определение данной величины очень важно для нас, так как в конечном случае она будет определять характерный наименьший размер молекулярного электронного устройства, работа которого базируется на эффекте электронной неустойчивости.

Область локализации электрона в сопряженных системах может быть отождествлена

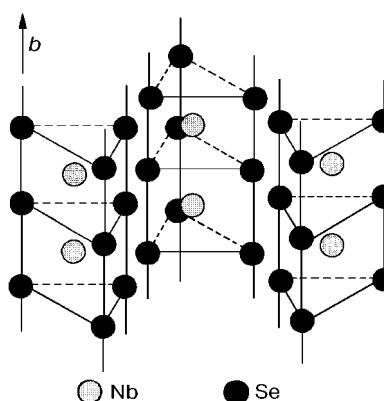


Рис. 12. Кристаллическая структура NbSe_3 [64]

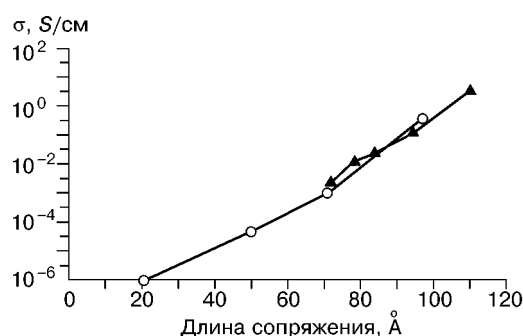


Рис. 13. Зависимость проводимости допированного полиацетилена от длины сопряжения [67]

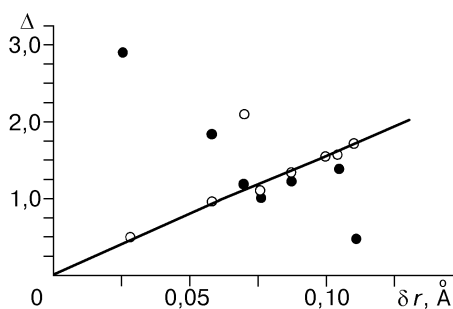
с длиной сопряжения. Имеется ряд оценок и численных расчетов, определяющих размер локализации электрона в одномерной проводящей системе. Численные расчеты, проведенные, в частности, для полиацетилена, дают величину локализации, равную 10 периодам [65].

Величину такой длины можно получить также из данных о частотной зависимости колебаний от количества двойных связей в полиенах [66]. По спектроскопическим данным этой работы длина сопряжения или длина делокализации заряда составляет 20 двойных С=C-связей. В то же время частота максимума поглощения перестает зависеть от количества двойных связей, когда их количество становится более 10. Здесь имеется вопрос, касающийся длины одномерной проводящей системы, необходимой для проявления электронной неустойчивости. Попробуем ответить на этот вопрос, опираясь на экспериментальные результаты, представленные в работе [67]. В этой работе исследовано влияние длины сопряженного фрагмента на проводимость допированного полиацетилена. Для этого в полимерную цепь вводились молекулярные группировки, разрывающие цепь сопряжения. Среднее расстояние между такими группировками и было принято за среднюю длину сопряжения (l). В этой работе была исследована проводимость сегментированного таким способом полиацетилена, допированного, кроме того, 3,5%-м йодом. Было обнаружено, что проводимость такого полиацетилена сильно зависит от длины сопряжения и меняется от $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $l \sim 20 \text{ Å}$, достигая $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $l \sim 100 \text{ Å}$ (рис. 13). Последнее значение соответствует проводимости обычного полиацетилена, допированного йодом такой же концентрации. Из этих экспериментальных данных можно сделать весьма убедительный вывод, что длина делокализации или длина пробега электрона в допированном полиацетиле не превышает $\sim 100 \text{ Å}$. Это значение соответствует 50 двойным С=C-связям, что неплохо согласуется и со спектроскопическими данными [65]. Можно представить, что минимальный допустимый размер молекулярного электронного устройства, выполненного, по крайней мере, из полисопряженных молекулярных систем типа полиацетилена, составит не более 50—100 Å.

2.2.2. Обменное взаимодействие между соседними молекулярными группами одномерной системы. Во второй части было показано, что важнейшим параметром, характеризующим одномерную электронную систему, является величина запрещенной зоны, возникающей при удвоении периода. Последняя, как видно из уравнения (3), определяется разницей обменных интегралов для укороченной и удлиненной связей. Рассмотрим зависимость Δ от структурных факторов на примере сопряженных полимеров, основным структурным мотивом которых является структура полиацетилена (рис. 14).

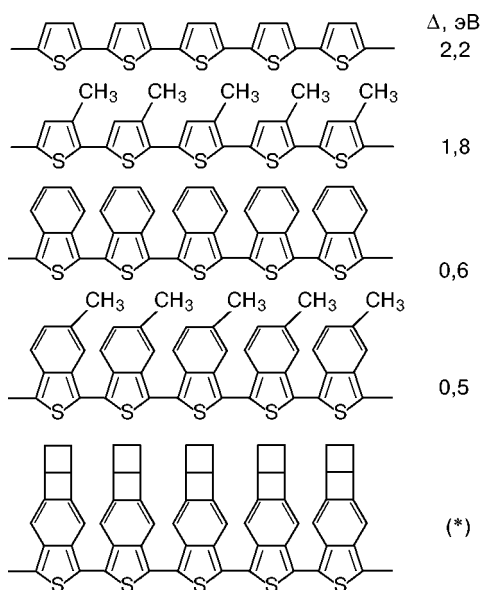
На расстояниях между атомами, существующими в молекулах, обменный интеграл тем больше по величине, чем больше интеграл перекрывания, который, в свою очередь, обратно пропорционален расстоянию между соседними атомами. На рис. 14 представлена зависимость величины Δ от разности длин одинарных и двойных связей [68]. Из рисунка видно, насколько сильное влияние на величину

Рис. 14. Зависимость величины диэлектрической щели как функция разности расстояний длинных и коротких связей для сопряженных полимеров из семейства полиацетилена (○ — полимер без гетероатома, # — с гетероатомом) [68]



ну Δ оказывает изменение структурных параметров обменного интеграла и интеграла перекрытия. Однако, имея в виду задачи молекулярной электроники, трудно подобрать эффективные методы варьирования соответствующих расстояний. При описании структуры полисопряженных полимеров мы уже обращали внимание на то, что структурной особенностью этих систем является компланарность молекулярных групп, образующих полимер, которая и обуславливает их устойчивость. Квантовохимические расчеты показывают, что сильное влияние на величину Δ оказывает выход молекулярной группы из плоскости сопряжения. Выход из компланарности в этом случае может осуществляться за счет поворота вокруг одинарной связи с уменьшением обменного интеграла и увеличением запрещенной зоны. При этом следует отметить, что энергия сопряжения, обуславливающая сохранение компланарности полимера, не превышает 10 ккал/моль, в то время как энергия одиночной C—C-связи равна 62,77 ккал/моль, а двойной связи C=C 101,16 ккал/моль. Отклонение от компланарности можно вызвать, например, приложением электрического поля к системе, имеющей акцепторные и донорные отростки на атомных группировках, входящих в цепь сопряжения. По данным работы [69], на величину Δ более сильное влияние оказывает также изменение угла между двойной и одинарной связью.

Изменения обменных интегралов и соответственно величины Δ можно также добиться образованием дополнительной связи через цепочку атомов. Это проиллюстрировано на примере политиофена и его производных (рис. 15). Шунтирование одинарной связи цепочкой атомов придает



этой связи частично двойной характер, и это приводит к уменьшению разницы для соответствующих обменных интегралов [70]. Если шунтирующая молекулярная группировка (*) будет обладать высокой поляризуемостью или изменять электронное распределение под действием света или химических реагентов, то соответственно изменятся обменные интегралы в цепи сопряжения. Это открывает путь для управления величиной запрещенной зоны и, в конечном счете, проводимостью всей одномерной молекулярной системы.

Рис. 15. Значения величины Δ для политиофена и его производных с различными шунтирующими группировками

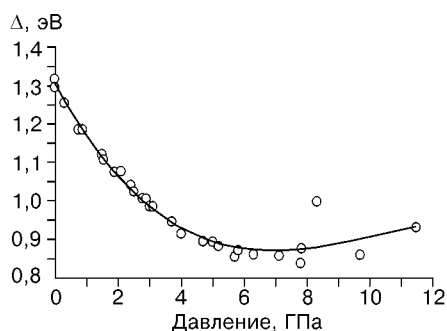


Рис. 16. Зависимость величины диэлектрической щели в полиацетилене от внешнего давления [71]

2.2.3. *Обменное взаимодействие между соседними одномерными системами.* Теперь мы рассмотрим, как влияет расстояние между одномерными системами на параметры их электронной неустойчивости. Во всех известных одномерных молекулярных системах расстояние

между соответствующими цепочками или столбцами достаточно велико, что в конечном счете и обуславливает одномерные свойства этих систем. В силу экспоненциальной асимптотики волновых функций электронов интеграл перекрытия и, соответственно, вероятность перехода электронов между соседними системами очень малы. Оценка интегралов перекрытия для различных систем составляет 50—200 К [33]. Так как интеграл перекрытия сильно зависит от расстояния, то его можно изменять посредством приложения давления. Для экспериментальной проверки влияния переходов электронов между одномерными системами на характер электронной неустойчивости в них воспользуемся данными по влиянию давления на величину диэлектрической щели в полиацетилене (рис. 16) [71]. Таким же образом за счет увеличения угла N—Cu—N уменьшается величина интеграла переноса при приложении давления в $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ [72].

Обменное взаимодействие между соседними цепочками можно увеличить за счет введения между цепочками низкосимметричных молекул или ионов с открытой электронной оболочкой и обладающих большим электрическим дипольным моментом. Во внешнем электрическом поле, направленном перпендикулярно выделенному одномерному направлению, данные диполи будут несколько разворачиваться и в силу экспоненциальной асимптотики волновых функций электронов будут увеличивать тем самым величины интегралов перекрытия и обмена между соседними цепочками. Это, в свою очередь, должно привести к изменению размерности электронных волновых функций, искажению поверхности Ферми и, как следствие, к изменению проводимости. В силу экспоненциальной асимптотики волновых функций электронов этот эффект должен быть весьма ощутим, что обеспечило бы возможность заметного варьирования величины проводимости одномерной системы дополнительным электрическим полем, приложенным в перпендикулярном направлении. Таким же образом, как ожидается, будет влиять смещение молекул, несущих заряд, относительно элементов одномерной системы.

2.2.4. *Способы изменения заряда единичного элемента одномерной системы.* Величина заряда, приходящегося на единичный элемент одномерной системы, оказывает наибольшее влияние на величину диэлектрической щели Δ (уравнение (10)). Изменение этого заряда может быть проведено за счет активных молекулярных фрагментов, обладающих донорными или акцепторными свойствами. Благодаря специфической электронной структуре боковых группировок, их высокой поляризуемости можно безусловно влиять на геометрию одномерной системы, ее электронную структуру, динамические характеристики и энергию электронных переходов. Кроме того, существует целый ряд трехмерных процессов, которые не только привносят в систему некое трехмерное взаимодействие, но и изменяют одномерные электронные свойства системы. Влияние боковых группировок на энергетические уровни (интегралы перекрытия) и энергии переходных состояний происходит не столько благодаря непосредственному взаимодействию с π -электронами, сколько через поляризационные эффекты. Электронодонорные группы

содержат неподеленные пары электронов, которые при введении таких групп в молекулу в качестве заместителей включаются в общую систему π -электронов сопряженных связей. Это приводит к некоторому постоянному смещению заряда в молекуле и, в конечном счете, к уменьшению разности энергий основного и возбужденного состояний. Этот эффект усиливается при наложении электрического поля. Такое же действие оказывают и электрофильные группы, оттягивающие на себя отрицательный заряд. Электронодонорные и электрофильные группы при наложении электрического поля могут быть ионизованы и в тех случаях, когда электрическое поле усиливает электронодонорные или, соответственно, электрофильные свойства этих групп за счет оттягивания электронов к этим группам (см. рис. 19, *a*). Аналогичным образом на смещение зарядов в электронодонорных и электрофильных группах могут оказывать влияние ионы, химические соединения (H_2O и т.д.) и электромагнитное излучение различной длины. Увеличению электропроводности также способствует относительно слабая связь электронов внешних оболочек с атомами, например с атомом азота.

Изменения заряда на одномерной системе можно достигнуть не только за счет электрофильных или электронодонорных группировок, ковалентно связанных с основной цепью, но и введением отдельных молекул или ионов, которые вместе образуют комплексы с переносом заряда. В этом случае говорят о "физическом" синтезе в отличие от химического, когда такие молекулы связаны ковалентными связями.

Комплексы с переносом заряда образуют огромный класс соединений, в которых величина перенесенного заряда, как правило, фиксирована, особенно это касается так называемых сильных комплексов. Однако в некоторых случаях, которые и представляют для нас интерес, величиной перенесенного заряда можно управлять, в частности, электрическим полем и электромагнитным излучением, особенно это относится к так называемым слабым комплексам.

Степень переноса заряда определяется соотношением между энергией Маделунга E_M (электростатическая составляющая энергии связи) и величиной $(I-A)$ ионизированной решетки (I — потенциал ионизации, A — сродство к электрону акцептора). Полная электростатическая энергия комплекса, состоящего из донора и акцептора, зависит от степени переноса заряда (δ) между ними и имеет вид

$$E(\delta) = -\delta[|E_M(\delta)| - (I-A)]; \quad E_M(\delta) = -\alpha\delta^2/R_0,$$

α — постоянная Маделунга; R_0 — расстояние между донором и акцептором.

О том, каким будет основное состояние комплекса, можно судить по величине $[|E_M(\delta)| - (I-A)]$. Если эта величина больше нуля, то основное состояние будет ионным, в противном случае оно будет нейтральным. Иными словами, для образования комплекса с переносом заряда энергия донорно-акцепторной пары должна быть ниже энергии нейтральных молекул. Для нас наибольший интерес представляет вариант, когда эта величина близка к нулю. В этом случае возможен фазовый переход из нейтрального в ионное состояние, вызванный внешними воздействиями, и мы можем говорить об электрических [73, 74] или фотоиндуцированных [75—77] квазифазовых переходах.

Полисопряженные полимеры, которые характеризуются низким потенциалом ионизации, как правило, образуют слабые комплексы, при этом они могут давать комплексы как с галогенами и органическими молекулами, обладающими большим сродством к электрону, так и со щелочными металлами, обладающими срав-

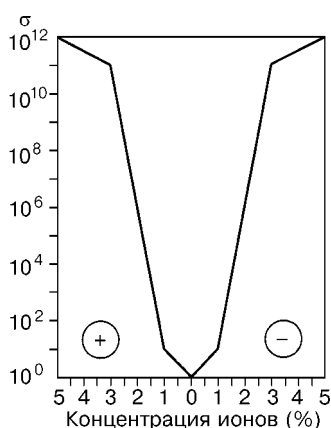


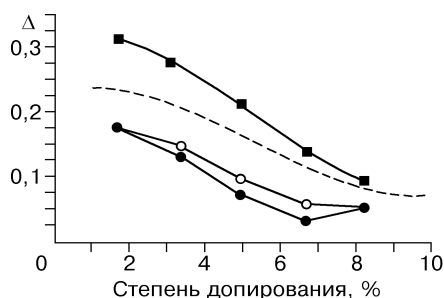
Рис. 17. Обобщенная зависимость проводимости полиацетилена от концентрации положительных (+) и отрицательных (-) ионов

нительно небольшими потенциалами ионизации, т.е. в первом случае они проявляют себя как доноры, а во втором — они являются акцепторами [78]. В случае с полимерами, которые, как правило, образуют весьма несовершенную кристаллическую структуру, введение доноров или акцепторов в полимерную матрицу называют интеркалированием. В отличие от кристаллических комплексов с переносом заряда в последнем случае концентрацию введенных молекул или ионов можно варьировать в широком интервале значений, что приводит к резкому изменению проводимости (10—12 порядков) [79] (рис. 17) при варьировании количества допирующих ионов в очень узком интервале (1—2 %). Такого рода системы были весьма подробно исследованы [79—81]. Несмотря на несовершенную кристаллическую структуру полимеров, их структура с комплексами довольно подробно исследована для различных степеней интеркаляции [82]. Как правило, такие структуры характеризуются различными параметрами в зависимости от стадии интеркаляции. Интересная особенность в электронной структуре полимера возникает в случае четного и нечетного отношения числа интеркалированных молекул или ионов к числу мономерных единиц полимера [83] (рис. 18). Это приводит к существенному изменению величины диэлектрической щели Δ при переходе "чет—нечет" в пределах практически равной концентрации интеркалированных ионов. Не менее интересные эффекты могут наблюдаться и для случая, когда отмеченное выше соотношение имеет нецелочисленное значение. В последнем случае можно говорить о существовании в таких системах несоизмерного состояния [84, 85]. В таких системах при воздействии электрического поля можно ожидать фазовых переходов типа "чет—нечет" или "соизмерность—несоизмерность", сопровождаемых изменением Δ и проводимости одномерной системы.

Таким образом, варьирование заряда единичного элемента одномерной системы можно производить через влияние на электрофильные или электронодонорные группировки, ковалентно связанные с основной цепью, а также через донорные и акцепторные молекулы или ионы, образующие слабые комплексы с переносом заряда. В отдельных случаях изменение заряда на одномерной системе может быть достигнуто прямым интеркалированием. В конечном счете выбор метода зависит от типа и параметров проектируемого прибора, который мы хотим создать.

В любом случае варьирование заряда — один из простых и весьма эффективных приемов управления проводимостью одномерной системы.

Рис. 18. Зависимость величины диэлектрической щели Δ в полиацетиле от степени допирования для кратного (!) и некратного (#,.) отношений числа мономерных единиц к числу интеркалированных ионов [83]



2.2.5. *Разупорядочение в одномерных системах.* При рассмотрении различных структур одномерных систем мы уже обращали внимание на то, что во многих случаях они характеризуются статическим или динамическим разупорядочением. Выше отмечалось, что сильное влияние на параметры электронной неустойчивости одномерной системы оказывает неупорядоченность одномерного потенциала. Согласно теоретическим представлениям о природе электронной неустойчивости, неупорядоченность одномерного потенциала цепочки размывает особенности в структуре поверхности Ферми (см. рис. 2) и понижает температуру перехода металл—диэлектрик или даже полностью подавляет механизм неустойчивости. Разупорядочение в системе может возникать по нескольким причинам. Здесь может быть статическое или динамическое разупорядочение отдельных фрагментов одномерной молекулярной системы и разупорядочение молекул или ионов, формирующих одномерную систему или выступающих в виде допирующих добавок [79]. При этом имеет место как ориентационное, так и позиционное разупорядочение соответствующих молекул и ионов. В частности, в некоторых случаях имеет место несоразмерное состояние, обусловленное несовпадением периода подсистемы внедренных ионов или молекул и периода основной одномерной системы [85, 86]. Как уже отмечалось выше, разупорядоченность и несоразмерное состояние могут быть также обусловлены и нецелочисленным соотношением свободных электронов, приходящихся на одну исходную невозмущенную ячейку. Кроме того, естественно, что разупорядочение может быть вызвано наличием случайных дефектов исходной одномерной системы. Последний случай мы не будем детально рассматривать, так как он не представляет собой особого интереса с точки зрения управления проводимостью подобных молекулярных систем. Это обстоятельство, однако, может привести к сужению диапазона варьирования проводимости. Ниже на примере некоторых реальных молекулярных систем мы рассмотрим некоторые случаи проявления разупорядочения.

Молекула тетрацианхинодиметана (TCNQ) (см. рис. 6) обладает сильными акцепторными свойствами и может образовывать комплексы с переносом заряда с другими молекулами [40]. В кристаллах с переносом заряда плоские молекулы TCNQ упаковываются стопками, образуя одномерную систему. В таких кристаллах молекулы TCNQ представляют собой анион-радикал, а катионы размещаются между параллельными стопками из молекул TCNQ. Известно много ионов и молекул, которые могут образовывать вместе с TCNQ комплексы с переносом заряда. Сюда относятся ионы щелочных и щелочноземельных металлов [52] и ряд молекул, образующих катион-радикалы, некоторые из них представлены на рис. 6.

Все комплексы на основе TCNQ могут быть условно разбиты на два класса, различающихся своей проводимостью при обычных условиях. К первому классу относятся соли с плохой проводимостью. В этих солях сильное искажение стопок из TCNQ с удвоением периода имеет место при комнатной температуре. Ко второму классу относятся соли с хорошей проводимостью, при этом все молекулы анион-радикалов эквивалентны. В качестве примера солей второго класса рассмотрим комплекс TCNQ с NMP. Элементарная структурная ячейка такой соли представлена на рис. 8. Стопка из молекул TCNQ параллельна оси b , расстояние между плоскостями молекул $\sim 3,24 \text{ \AA}$, расстояние между соседними стопками $\sim 7\text{--}15 \text{ \AA}$. В структуре с такими параметрами перекрытие волновых функций соседних молекул внутри стопки намного сильнее, чем между молекулами из различных стопок. При этом проводимость вдоль оси b составляет около $10^2\text{--}10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, проводимость в перпендикулярном направлении на 2—3 порядка меньше. Поэтому комплексы TCNQ можно рассматривать как кристаллы с квазиодномерными молекулярными стопками из молекул TCNQ. Отличительной особенностью комплексов TCNQ второго класса является то, что катион-радикалами в этих солях

являются молекулы с асимметричной структурой (см. рис. 8). Вследствие этого в солях имеет место неупорядоченность, вызванная хаотичностью ориентационного расположения асимметричных катионов NMP. Очевидно, что такого сорта неупорядоченность ответственна за то, что электронная структурная неустойчивость не наблюдается в хорошо проводящих солях TCNQ с асимметричными катион-радикалами. Молекула NMP содержит одну метильную группу, при этом положительный заряд расположен на атоме азота, с которым связана метильная группа. Ориентационное положение метильных групп катиона по кристаллу случайно, это приводит к случайным вариациям потенциала электрического поля вдоль стопок из молекул TCNQ. В соответствии с вышеизложенным случайное положение заряда на атоме азота создает случайный электрический потенциал, который влияет на электронную систему из молекул TCNQ. Это в свою очередь размывает особенность в электронном спектре при $k = 2\pi/a$ и подавляет электронно-структурную неустойчивость, и кристалл остается в состоянии с высокой проводимостью. Очевидно, что степень неупорядоченности подобных систем (с асимметричными катионами) можно уменьшить, приложив электрическое поле, перпендикулярное стопкам.

В реальных системах трудно отделить статическое разупорядочение от динамического, в общем случае они неразделимы. Рассмотрим случай с чисто динамическим разупорядочением катионов. Существует большой класс органических проводников, в которых катионы динамически разупорядочены. К ним относятся широкий класс рассмотренных выше комплексов с переносом заряда, имеющих общую формулу $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, где X — как высокосимметричные ионы (PF_6 , AsF_6 , ClO_4 , BF_4), так и низкосимметричные (FSO_3 , CF_3SO_3 , NO_3 , SCN), обладающие, кроме того, дипольным моментом (см. рис. 9).

В этих солях имеет место перенос одного электрона с молекулы на катион, и, соответственно, электронная зона одномерной стопки заполнена наполовину. Важной особенностью структуры этих солей является также то, что образующиеся "полости" довольно велики по сравнению с размерами аниона. Вследствие этого низкосимметричные анионы при комнатных температурах разупорядочены. Тетраэдрические атомы имеют несколько ориентацией (по крайней мере две), что также приводит к разупорядочению. Более неопределенная ситуация возникает с высокосимметричными атомами типа PF_6 . С понижением температуры почти во всех случаях происходит упорядочение анионов, поскольку имеет место упорядочение заряженного аниона, который может обладать, кроме того, дипольным моментом [86, 87].

Переход атомов в упорядоченное состояние существенно влияет на электронную систему стопок из молекул. В результате упорядочения атомы создают периодический потенциал, действующий на электроны. Данное упорядочение создает условия для возникновения электронно-структурной неустойчивости в одномерной системе электронов. Этот эффект детально проанализирован в работе [88]. Здесь следует отметить, что сама по себе проблема упорядочения ионов и их реориентационного поведения весьма интересна и до сих пор недостаточно изучена. В частности, это относится к подвижности PF_6 , для которого, как известно, имеет место как анизотропное, так и изотропное разупорядочение [86]. Возможно, неоднозначность данных о реориентационной динамике PF_6 и приводит к некоторому расхождению в теории по этому вопросу [88].

Исследования влияния разупорядочения на электронно-структурную неустойчивость одномерных систем еще далеки до завершения, но уже сейчас очевидно, что ее роль весьма велика [89]. Для нас важно, что управление упорядочением молекул и ионов внешним электрическим полем позволяет варьировать электрон-

ную проводимость одномерной системы. В свою очередь, по величине проводимости можно судить о положении и состоянии внедренных молекул и ионов.

При рассмотрении влияния тех или иных факторов на электронно-структурную неустойчивость в реальных системах трудно абстрагироваться от возможного влияния побочных эффектов. Более того, во многих случаях влияние происходит одновременно по нескольким параметрам. В качестве такого примера можно привести влияние интеркалирования ионами на проводимость некоторых одномерных систем. При интеркалировании подавление электронной неустойчивости может происходить сразу по нескольким каналам: за счет изменения количества свободных носителей, приходящихся на единицу невозмущенной ячейки, изменения степени перекрывания между соседними цепочками, происходящего через внедренные ионы или молекулы, а также за счет их ориентационного или позиционного разупорядочения. Видимо, по этой причине в случае интеркалирования эффект влияния на проводимость наиболее сильно себя проявляет (см. рис. 18), что сопровождается изменением проводимости на 10—12 порядков при изменении концентрации допирующих ионов в пределах 1—2 %.

3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИПОТЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Арсенал средств и путей влияния на электронную систему одномерных систем, продемонстрированный в ч. 2, позволяет конструировать огромное количество разнообразных вариантов молекулярных электронных устройств различного назначения. В данной работе мы не будем останавливаться на подробном описании этого огромного разнообразия, их описание будет интересно рассмотреть при проектировании и реализации конкретного устройства. Однако мы считаем уместным проиллюстрировать идеологию построения молекулярных устройств, использующих явления структурной неустойчивости на примере проектирования молекулярного ключа.

Под словом ключ (переключатель), синонимом которого в полупроводниковой электронике является транзистор (transistor), название которого происходит от слов transfer of resistor, мы будем понимать устройство, которое при внешнем управляющем воздействии меняет свою электрическую проводимость (сопротивление). Под это общее понятие подходит достаточно широкий класс устройств, обладающих различными характеристиками. Во-первых, устройство, изменяющее величину своей проводимости от малого значения до большого (или наоборот), когда величина управляющего воздействия достигает некоторого порогового значения, и возвращается в исходное состояние, когда воздействие снимается. В другом случае проводимость не сохраняется при снятии управляющего воздействия или с некоторой скоростью возвращается в исходное состояние. Такого типа устройство может выполнять функции не только переключателя, но и при определенных условиях выступать как элемент памяти [89, 90]. Принципиально к другому типу переключателей относятся устройства, в которых проводимость меняется пропорционально (или наоборот пропорционально) величине управляющего воздействия в достаточно широком интервале. Такого типа устройства относятся к классу усиливающих устройств. В полупроводниковой электронике они хорошо известны как транзисторы. Этот тип устройств можно назвать молекулярным транзистором. Молекулярные переключатели и транзисторы могут отличаться и по способу управления: электрическим и магнитным полями, фотоизлучением с различной

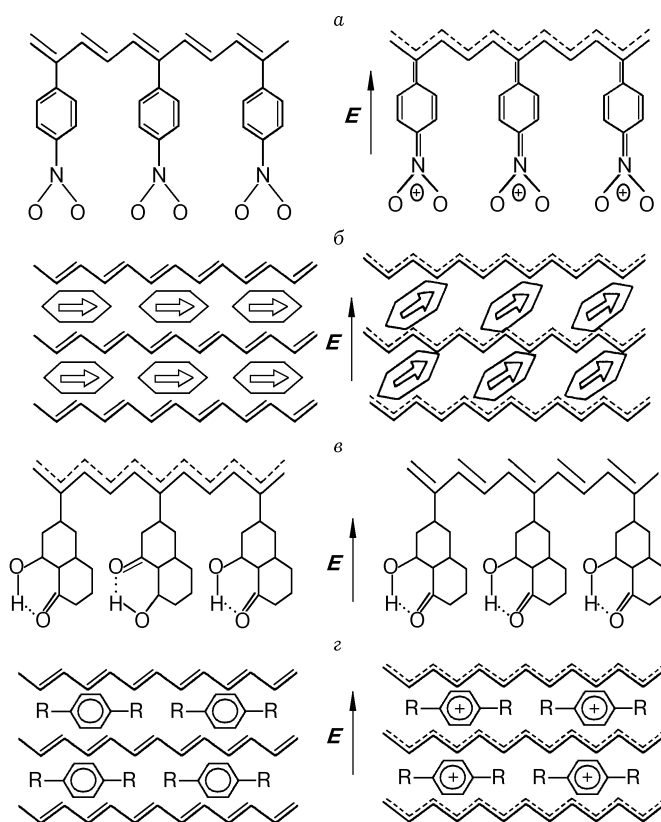


Рис. 19. Фрагменты молекулярной структуры гипотетических молекулярных электронных устройств:

a — с электрофобными молекулярными группировками; *б* — с интеркалированными дипольными молекулами; *в* — с молекулярными группировками с упорядоченным и разупорядоченным положением протона; *г* — с образованием комплексов с переносом заряда в системе сопряженный полимер—интеркалированная донорная молекула

длиной волны. На рис. 19 показано, как могут быть устроены фрагменты гипотетических молекулярных устройств.

Представленные фрагменты структур молекулярных ключей не дифференцированы по вышеуказанным признакам, здесь можно только ожидать, что эти устройства обладают теми или иными свойствами. Естественно, что только конкретная реализация той или иной структуры может определить их параметры и соответствующие области применения. В данной работе мы не ставим своей целью представить законченную модель устройства, а лишь предлагаем идеологию использования различных методов управления. Из огромного массива возможных структур устройств мы выбрали лишь те, которые наиболее наглядно иллюстрируют различные способы управления их проводимостью.

Любое устройство такого типа состоит по крайней мере из двух структурных элементов. Это собственно фрагмент одномерной системы размером не менее 50—100 Å, обеспечивающий функции квантового усилителя, и некие молекулярные группировки или молекулы, являющиеся чувствительными элементами по отношению к внешним воздействиям и выполняющие роль своего рода спускового

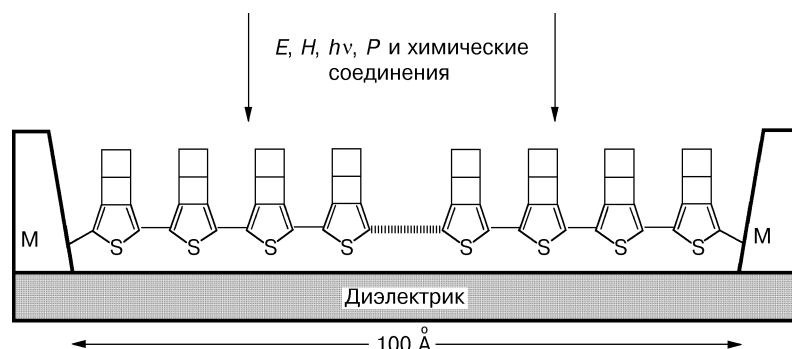


Рис. 20. Структура гипотетического молекулярного устройства

"крючка". Выбор структурного типа одномерной системы определяется типом проектируемого устройства и возможностью сопряжения с ней чувствительных элементов, а также другими технологическими требованиями: химическая и термическая устойчивость и т.д. Для простоты иллюстрации (рис. 20) в качестве одномерного фрагмента мы выбрали элемент простой сопряженной системы — производную политиофена с гипотетическими функциональными группами, изменяющими величины обменных интегралов в цепи сопряжения под влиянием внешних воздействий: электрического поля, фотоизлучения, химических реагентов и т.д. Аналогичным образом могут действовать молекулярные электронные устройства, использующие другие механизмы управления (молекулярные фрагменты) (см. рис. 19, *a—z*).

Для одномерных проводящих систем характерно также наличие нелинейных эффектов в зависимости электрического тока от приложенного поля. Эти эффекты связаны с существованием несоразмерного состояния, о котором мы упоминали выше. Кроме того, в подобных системах могут иметь место и эффекты памяти [64], связанные с переходами между двумя метастабильными состояниями волн зарядовой плотности (сжатого и растянутого состояний). Для сборки таких устройств удобно использовать соединения включения, образующие каналные полости, в которых можно разместить одномерные проводящие системы. В таких системах в силу различия соответствующих периодов образуется несоразмерное состояние [84, 85], которое может препятствовать переходу одномерной проводящей системы в диэлектрическое состояние.

Приведенные выше данные представляют собой широкий арсенал средств и путей влияния на электронную и атомарную структуры одномерных молекулярных систем и, как следствие, на их электронную проводимость. Очевидно, что практически все ранее предложенные модели функционирования одномолекулярных устройств могут быть интегрированы в устройство как спусковой элемент. Естественно, молекулярное устройство такого квантового усилителя может включать не только два, но и большее количество каскадов. Индуцированные внешними воздействиями изменения в электронной структуре, как правило, сопровождаются обратимыми или необратимыми структурными изменениями. Такие изменения в электронной и атомарной структурах могут инициироваться рядом внешних воздействий, таких как электрические и магнитные поля, электромагнитное излучение в широком интервале частот и химические соединения.

Молекулярные системы, построенные на принципах, изложенных выше, являются молекулярной средой, на основе которой могут быть спроектированы и построены разнообразные электронные устройства, обеспечивающие хранение, преобразование информации, распознавание химических соединений и регистра-

цию электромагнитного излучения в широком интервале частот. Физический принцип, заложенный в подобных молекулярных системах, позволит создавать молекулярные электронные устройства с характерными размерами $\sim 5\text{--}10$ нм.

Однако главной целью молекулярной электроники является не простое дублирование уже существующих полупроводниковых аналогов, даже с более лучшими характеристиками. Молекулярный подход открывает путь к созданию интеллектуальных систем, включающих разнообразные сенсоры и системы хранения, преобразования и распознавания информации, принятия решения. Естественно, что подобная интеллектуальная система будет строиться на нейронной идеологии, обеспечивающей максимальный параллелизм в преобразовании и распознавании информации. Вольно или невольно тенденции в развитии электроники тяготеют к имитации живых организмов. Как известно, основная идея, лежащая в развитии этого направления, базируется на создании искусственных нейронов с обучаемыми синаптическими отростками, в которых и сохраняется необходимая информация. Под обучением синаптических отростков подразумевается изменение их проводимости, величине которой и ставится в соответствие записываемая и хранимая информация. В этом смысле использование одномерных молекулярных систем и способов управления их проводимостью наилучшим образом отвечает данной задаче [90—92].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый в работе подход построения молекулярных электронных устройств основан на квантовом явлении — структурной неустойчивости одномерных (низкоразмерных) систем. Структурная неустойчивость — один из немногих физических эффектов, позволяющих манипулировать с помощью внешнего воздействия макроскопическими свойствами соединений через варьирование микроскопических электронных и атомарных структурных параметров одномерных молекулярных систем. Это дает возможность установить управляемую связь между микроскопическими параметрами элементов одномерной молекулярной системы ее макроскопическими характеристиками. Данное явление можно рассматривать как физический принцип работы некоего квантового усилителя, трансформирующего малые структурные изменения в легко фиксируемые изменения макроскопической проводимости соответствующей молекулярной среды. Такой усилитель позволяет регистрировать изменение в состоянии практически единичных молекул или ионов. Подобные соединения, состоящие из одномерных проводящих молекулярных систем, являются удобным материалом для создания электронных устройств с характерными размерами, составляющими несколько нанометров.

Явление структурной неустойчивости одномерных молекулярных систем является одним из частных случаев структурной неустойчивости высокосимметричных электронных конфигураций. В принципе, любая молекулярная система, находящаяся в области структурной неустойчивости, представляет собой интерес для молекулярной электроники. К подобным явлениям относится эффект типа Яна—Теллера [93,94]. В отличие от этого эффекта, для которого характерно понижение точечной симметрии молекул или ионов, одномерная неустойчивость одномерных систем связана с понижением трансляционной симметрии. Большой интерес представляет также структурная неустойчивость, характерная для несоразмерных структур в области доменных стенок [84,85]. Возможность использования подобных эффектов в молекулярной электронике нуждается в отдельном рассмотрении и анализе.

Физическая основа предлагаемого принципа работы молекулярных электронных устройств предоставляет широкий спектр возможностей управления проводимостью одномерных систем. Проанализированные в работе методы — лишь не-

большая часть способов воздействия на электрофизические свойства соединений. В работе рассмотрены в основном электрополевые способы статического и динамического изменения электронной или атомарной структуры молекулярных фрагментов одномерных систем или молекулярных группировок из ее ближайшего окружения. Эти структурные изменения запускают, в свою очередь, структурную перестройку главного элемента устройства — одномерную молекулярную систему и соответствующее статическое или динамическое изменение ее электрофизических свойств. Под статическим и динамическим изменением свойств подразумевается, что в первом случае после снятия управляющего воздействия новое состояние сохраняется достаточно долго, а во втором оно возвращается в исходное состояние.

Предлагаемый принцип обладает еще одним важным свойством, позволяющим интегрировать в себе практически все ранее разработанные физические модели устройств, функционирующих на уровне одиночных молекул. Иными словами, все структурные изменения, сопровождающие работу функциональных одиночных молекул, могут быть использованы для запуска структурных преобразований одномерной системы. Более того, в силу физики явления структурной неустойчивости, а именно коллективного характера электрон-фононного взаимодействия, синхронизирующего структурную перестройку всего атомного остова одномерной молекулярной системы, происходит синхронизация изменений в состоянии отдельных функциональных молекул. Таким образом, явление структурной неустойчивости используется как своего рода считывающее устройство, преобразующее микроскопические изменения на уровне одиночных молекул в макроскопически регистрируемые изменения свойств молекулярной среды. К уже отмеченному разнообразию средств управления свойствами одномерных систем можно добавить и много других, например, влияние через магнитные поля на спиновые характеристики электронов [39], изменения спектра колебаний некоторых активных мод и т.д.

Предлагаемые молекулярные устройства состоят, по крайней мере, из двух элементов: непосредственно одномерной молекулярной системы, являющейся своего рода считывающим элементом, и некоего чувствительного спускового элемента, примеры которых были приведены в разделе о гипотетических устройствах. Практически все ранее предложенные модели одномолекулярных устройств могут быть использованы в устройствах как спусковые элементы. Естественно, молекулярное устройство такого квантового усилителя может включать не только два, но и большее количество каскадов. В частности, одним из таких усиливающих каскадов может выступать ян-теллеровский центр [95]. Этот центр может быть включен в цепочку, связывающую чувствительный молекулярный спусковой элемент с собственно одномерной системой, т.е. в цепочку последовательных структурных преобразований, инициирующих изменение параметров ян-теллеровского центра с последующей передачей его реакции на структурные параметры элементов уже одномерной системы. Это, несомненно, должно повысить чувствительность всей системы и понизить требование к управляющим воздействиям. Очевидно, что максимальная чувствительность такого усилителя к состоянию отдельных молекулярных группировок или ионов, входящих в состав или в ближайшее окружение одномерной системы, будет наибольшим в критической области неустойчивости, которая может рассматриваться как рабочая зона молекулярного устройства.

Среди огромного разнообразия средств управления и не менее огромного количества структурных типов одномерных систем и их аналогов можно найти и скомпоновать из них необходимое молекулярное устройство. Несомненно, это потребует гигантской синтетической и исследовательской работы, но одним из

преимуществ молекулярной электроники является то, что однажды разработанный способ синтеза и изготовления устройства обеспечит в дальнейшем простое, легко воспроизводимое изготовление устройств, функциональные размеры которых будут точно воспроизводиться и соответствовать заданным структурным параметрам используемых молекулярных систем.

Наиболее перспективными в этом плане являются одномерные системы, состоящие из ковалентно связанных молекулярных фрагментов, т.е. линейные полимеры, что делает их свойства малочувствительными к локальным структурным дефектам и примесям. Подобные системы также хорошо отвечают другому требованию молекулярной электроники, а именно: возможности самосборки молекулярных устройств [5]. Механизмы полимеризации одномерных систем являются одновременно хорошими средствами их изготовления. Молекулярные системы имеют широчайший спектр структур и свойств. Чтобы не заблудиться в этом многообразии, необходимо ориентироваться на практически значимые устройства.

Этот принцип позволяет создать активный материал, макроскопические свойства которого чувствительны к микроскопическим изменениям структуры молекул, вызванными внешними управляющими воздействиями. Поскольку механизм таких преобразований базируется на квантовом явлении, тепловые и скоростные ограничения отступают на задний план, при этом минимально допустимый размер устройства может быть уменьшен до 50—100 Å. Однако целью молекулярной электроники является не простое дублирование традиционных полупроводниковых устройств, даже если они будут превосходить последние по всем параметрам. Мода на миниатюризацию, царящая в полупроводниковой технологии, должна уступить в молекулярной технологии идее создания многофункциональных элементов, супрамолекулярных систем, позволяющих как распознавать, так и хранить и преобразовывать информацию. Первоочередной задачей в этом плане является создание искусственного нейрона с синаптическими отростками, представляющего собой простейший процессор (сумматор с нелинейным преобразованием выходного сигнала) и элемента памяти [96, 97]. Отсутствие подобного типа устройств сдерживает создание и развитие реальных нейрокомпьютеров. Существующая альтернатива развития таких компьютеров, базирующаяся на оптических устройствах, обладает рядом недостатков для того, чтобы сделать их простым и широко доступным средством индивидуального пользования [98].

Представляется весьма очевидным, что потенциальные возможности молекулярной электроники будут раскрыты в большей мере при создании нейронных сетей, состоящих из нейронов и связывающих их электроактивных синапсов. Создание средствами молекулярной электроники искусственных нейронов различного типа сенсоров, включенных в единую сеть, откроет путь к реализации всех потенциальных возможностей, заложенных в нейрокомпьютерной идеологии, позволит создать принципиально новый тип информационно-вычислительных систем и подойти вплотную к решению проблемы создания искусственного интеллекта [99].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aviram A. // Int. J. Quant. Chem. – 1994. – 42. – P. 1615 – 1624.
2. Bloor D. // Physica Scripta. – 1991. – 39. – P. 380 – 385.
3. Joachim C., Launay J.P. // J. Mol. Electron. – 1990. – 6. – P. 37 – 50.
4. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. – Новосибирск: Наука, 1998.
5. Репинский С.М. // Природа. – 1997. – № 5. – С. 8 – 16.
6. Рамбиди И.Г. // Поверхность. – 1986. – 8. – С. 5 – 30.
7. Кригер Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 1993. – 34, № 6. – P. 37 – 50.
8. Гуляев Ю.В., Сандомирский В.Б., Суханов А.А. и др. // Успехи физ. наук. – 1984. – 144. – С. 475 – 496.
9. Keyes R.W. // Science. – 1977. – 195. – P. 1230 – 1235.

10. Foll H. // Electron. Technology. – 1993. – **26**. – P. 23 – 34.
11. Corcoran E. // Sci. Amer. – 1990. – **263**. – P. 72 – 95.
12. Fulton T.A., Dolan G.J. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – **59**. – P. 109 – 112.
13. Likharev K.K., Claeson T. // Sci. Amer. – 1992. – **266**. – P. 50 – 55.
14. Korotkov A.N., Chen R.H., Likharev K.K. // J. Appl. Phys. – 1995. – **78**. – P. 2520 – 2530.
15. Averin D.V., Likharev K.K. // Single Charge Tunneling / Eds. H. Grabert, M.H. Devoret. – N. Y.: Plenum Press, 1992, p. 311.
16. Fischer C.M., Burghard M., Roth S. et al. // Europhys. Lett. – 1994. – **28**, N 2. – P. 129 – 134.
17. Notzel R. et al. // Sol. St. Elecrton. – 1996. – **40**. – P. 777 – 782.
18. Feynman R.P. Miniaturization / Eds. H.D. Gilbert. – N. Y., 1961. – P. 282 – 296.
19. Фейнман Р.Ф. // Успехи физ. наук. – 1986. – **149**. – С. 671 – 688.
20. Carter F.L. // J. Vac. Sci Technol. – 1983. – **Bi(4)**. – P. 959 – 968.
21. Carter F.L. // Phys. Rev. D. – 1984. – **132**. – P. 175 – 182.
22. Roth S. // Physica Scripta. – 1989. – **29**. – P. 206 – 208.
23. Gilat S.L., Kawai S.H., Lehn J.-M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – P. 1439.
24. Optical probing of single molecules / Eds. T. Basche, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild. – U.P. VCH: Wienchem, 1996.
25. Aviram A., Rathen M.A. // Chem. Phys. Lett. – 1974. – **29**. – P. 277 – 282.
26. Aviram A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**. – P. 5687 – 5692.
27. Peierls R.E. Quantum theory of solids. – Oxford: Clarendon Press, 1955. – P. 360.
28. MacDiarmid A.G., Warakamski J.M., Kavaszi F.E. // Phys. Rev. – 1983. – **B28**. – P. 6937 – 6944.
29. Krieger Ju.H. // Extended Abstracts (The Third European Conference on Molecular Electronics, Leuven, 1996). – P. 73 – 76.
30. Горьков Л.П. // Успехи физ. наук. – 1984. – **144**. – С. 381 – 413.
31. Будзин А.И., Булаевский Л.Н. // Там же. – С. 415 – 437.
32. Little W.A. // Phys. Rev. – 1964. – **134A**. – P. 1416 – 1424.
33. Булаевский Л.Н. // Успехи физ. наук. – 1975. – **115**. – С. 261 – 300.
34. Jerome D., Schulz H.J. // Adv. Phys. – 1982. – **31**. – P. 299 – 490.
35. Булаевский Л.Н., Садовский М.В. // Физика тв. тела. – 1974. – **16**. – С. 1159 – 1164.
36. Холопов Е.В., Мороз Н.К., Кригер Ю.Г. и др. // ЖЭТФ. – 1982. – **84**. – С. 1091 – 1096.
37. Donovan K.J., Wilson E.Q. // J. Phys. – 1979. – **12**. – P. 48 – 54.
38. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R. et al. // Rev. Mod. Phys. – 1988. – **60**. – P. 781 – 850
39. Schuiz H.J. Low Dimensional Conductors and Superconductors, NATO ASI Series / Eds. D. Jerome, L.G. Caron. – 1987. – 155. – P. 95 – 112.
40. Simon J., Andre J.-J. // Mol. Semiconductors. – Berlin, 1985.
41. Скоробогатов В.М., Кривошей И.В. // Успехи химии. – 1988. – **57**. – P. 832 – 855.
42. Heeger A.J., MacDiarmid A.G. // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1989. – **88**. – P. 361 – 383.
43. Fincher Jr. C.R., Chen C.E., Heeger A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1982. – **48**. – P. 100 – 104.
44. Roth S. // Synth. Metals. – 1989. – **34**. – P. 617 – 622.
45. MacDiarmid A.C., Chiang J.C., Richter A.F. // Ibid. – 1987. – **18**. – P. 285 – 290.
46. Виноградов Г.А. // Успехи химии. – 1984. – **53**. – P. 135 – 175.
47. Schott M., Wegner G. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. V 2 / Eds. D.S. Chemla, J. Zyss. – Academic Press, Inc., 1987.
48. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. – М.: Химия, 1973.
49. Горьков Л.И. // Успехи физ. наук. – 1984. – **144**. – P. 381 – 413.
50. Будзин А.И., Булаевский Л.Н. // Там же. – P. 415 – 437.
51. Melby L.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – **84**. – P. 3374 – 3387.
52. Siemens W.I., Bierstedt P.E., Kepler R.G. // J. Chem. Phys. – 1963. – **39**. – P. 3523 – 3539.
53. Philips T.E., Kisternmacher T.J., Ferraris J.P. et al. // Chem. Comm. – 1973. – **1973**. – P. 471 – 472.
54. Fritchie C.J. // Acta Crystallogr. – 1966. – **20**. – P. 892 – 903.
55. Shchegolev I.F. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1972. – **12**. – P. 9 – 45.
56. Moret R., Pouget J.P., Comes R. et al. // J. Phys. – 1983. – **CN3**. – P. 957 – 962.
57. Thorup N., Rindorf G., Soling H. et al. // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**. – P. 1236 – 1240.
58. Miller J.S., Epstein A.J. // Prog. Inorg. Chem. – 1976. – **20**. – P. 1 – 151.
59. Butler M.A., Guggenheim H.J. // Bull. Amer. Phys. Soc., II. – 1974. – **19**. – P. 335.

60. *Suito E., Uyeda N.* // J. Phys. Chem. – 1980. – **84**. – P. 3223 – 3230.
61. *van Nostrum C.F., Nottle R.J.M.* // Chem. Comm. – 1996. – **21**. – P. 3285 – 3292.
62. *Segawa H., Wu F.P., Nakayama N. et al.* // Synth. Metals. – 1995. – **71**. – P. 2151 – 2154.
63. *Rouxel J.* Intercalated Layered Materials / Eds. F.A. Levy. – 1979. – **6**. – P. 201 – 250.
64. *Федоров В.Е.* Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазидвимерные соединения. – Новосибирск: Наука, 1988.
65. *Rice M.J., Mele E.J.* // Sol. St. Comm. – 1980. – **35**. – P. 487 – 491.
66. *Rumi M., Kiehl A., Zerbi G.* // Chem. Phys. Lett. – 1994. – **231**. – P. 70 – 74.
67. *Roth S., Blier H., Pukacki W.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1989. – **88**. – P. 223 – 233.
68. *Lee Y.S., Kertesz M.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **88**. – P. 2609 – 2617.
69. *Rodriguez-Monge L., Larson S.* // J. Quant. Chem. – 1997. – **61**. – P. 847 – 857.
70. *Bredas J.L., Heeger A.J., Wudl F.* // J. Chem. Phys. – 1986. – **85**. – P. 4673 – 4678.
71. *Piccito G., Pucci R., Grout P.J.* // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**. – P. 4224 – 4228.
72. *Fukuyama H.* // J. Phys. Soc. Jap. – 1992. – **61**. – P. 3452 – 3456.
73. *Tokura Y., Okamoto H., Koda T. et al.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **38**. – P. 2215 – 2218.
74. *Iwasa Y., Koda T., Tokura Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 1989. – **55**. – P. 2111 – 2113.
75. *Koshihara S., Tokura Y., Sarukura N. et al.* // Synth. Metals. – 1995. – **70**. – P. 1225 – 1226.
76. *Nakayama K., Jiang L., Ivoda T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – **36**. – P. 3898 – 3902.
77. *von Schutz J.U., Bauer D., Wachtel H., Wolf H.C.* // Synth. Metals. – 1995. – **71**. – P. 2089 – 2090.
78. *Передереева С.И., Орлов И.Г., Черкашин М.И.* // Успехи химии. – 1975. – **44**. – P. 602 – 621.
79. *Heeger A.J., MacDiarmid A.G.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1989. – **88**. – P. 361 – 383.
80. *Roth S.* // Synth. Metals. – 1989. – **34**. – P. 617 – 622.
81. *Epstern A.J.* // Bulletin MRS. – 1997. – **22**. – P. 16 – 23.
82. *Stafstrom S.* // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**. – P. 9158 – 9170.
83. *Salkola M.I., Kivelson S.A.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **50**. – P. 13962 – 13973.
84. *Кригер Ю.Г., Сикорская Г.В., Федоров В.Е.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 6. – P. 135 – 140.
85. *Семенов А.П., Чехова Г.Н., Кригер Ю.Г. и др.* // Там же. – 1997. – **38**, № 5. – P. 857 – 867.
86. *Кригер Ю.Г., Козлова С.Г., Самойлов П.П. и др.* // Физика тв. тела. – 1986. – **38**. – P. 583 – 587.
87. *Krieger Ju.H., Kozlova S.G., Gabuda S.P.* // Phys. Stat. Sol. (b). – 1990. – **158**. – P. 329 – 336.
88. *Emery V.J.* // J. de Phys. – 1983. – **44**. – P. C3 – C977.
89. *Parsonage N.G., Stavely L.A.K.* Disorder in Crystals. – Oxford: Clarendon press, 1986.
90. *Кригер Ю.Г., Юданов Н.Ф., Игуменов И.К., Ващенко С.Б.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 6. – P. 152 – 156.
91. *Krieger Ju.H., Vaschenko S.B., Udanov N.F. et al.* // Extended Abstracts (The Second European Conference on Molecular Electronics, Germany, 1994). – P. 131 – 132.
92. *Vaschenko S.B., Udanov N.F., Krieger Ju.H. et al.* // Extended Abstracts (The Third European Conference on Molecular Electronics, Belgium, 1996). – P. 290 – 294.
93. *Jahn H.A., Teller E.* // Proc. Roy. Soc. London A. – 1937. – **161**. – P. 220 – 235.
94. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – М.: Наука, 1987.
95. *Берсукер И.Б.* // Журн. структур. химии. – 1988. – **29**, № 6. – С. 3 – 8.
96. *Уоссерман Ф.* Нейрокомпьютерная техника, теория и практика. – М.: Мир, 1992.
97. *Галушкин А.И.* Синтез многослойных систем распознавания образов. – М.: Энергия, 1974.
98. *Степанов М.В.* // Успехи современ. радиоэлектроники. – 1997. – **2**. – С. 32 – 56.
99. *Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С.* Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990.

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: krieger@che.nsk.su

Статья поступила
7 мая 1998 г.